

Zur Elektronenstruktur von Thiaheterocyclen und stabiler Cyclobutadienderivate

Eine Untersuchung mit Hilfe der
Photoelektronenspektroskopie und quantenchemischer
Näherungsverfahren

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Claus-Joachim Müller
aus Treysa

Marburg/Lahn 1976

Zur Elektronenstruktur von Thiaheterocyclen und stabiler Cyclobutadienderivate

Eine Untersuchung mit Hilfe der
Photoelektronenspektroskopie und quantenchemischer
Näherungsverfahren

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von
Claus-Joachim Müller
aus Treysa

Marburg/Lahn 1976

Vom Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am 4.6.1976
Tag der mündlichen Prüfung am 8.6.1976

Referent: Prof. Dr. Armin Schweig

Koreferent: Prof. Dr. Armin Berndt



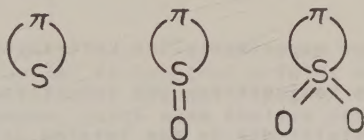
Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Konzepte	3
2.1.	Quantenchemisches Verfahren	3
2.2.	Gültigkeit und Überprüfung von Koopmans' Theorem	4
2.3.	Unterscheidung induktiver und konjugativer Wechselwirkungen und Berechnung der Konjugationsenergie E_{Kon} mit LCAO-SCF-Verfahren	5
3.	Untersuchungen an Dreiringen	8
3.1.	Theoretische Befunde	9
3.1.1.	Cyclopropen, Cyclopropenon	11
3.1.2.	Cyclopropenthion	15
3.1.3.	Thiiren-1-oxid	19
3.1.4.	Thiiren-1,1-dioxid	26
3.1.5.	Konjugationsenergie und "Aromatizität"	33
3.1.6.	Induktiver Effekt der funktionellen Gruppen	39
3.1.7.	Elektronenstruktur und Molekülgeometrie	43
3.2.	Experimentelle Befunde	47
3.2.1.	Die PE-Spektren von 2-Methylthiiren-1,1-dioxid, 2,3-Dimethylthiiren-1,1-dioxid und cis-2,3-Dimethylthiiran-1,1-dioxid	48
3.2.2.	Die PE-Spektren 2,3-diphenylierter Cyclopropenderivate und von cis-Stilben	53
4.	Untersuchungen an Fünfringen	68
4.1.	Theoretische Befunde	69
4.2.	Experimentelle Befunde	74
4.2.1.	Die PE-Spektren von 2,5-Di-tert.-butylthiophen, 2,5-Di-tert.-butylthiophen-1-oxid und 2,3-Di-tert.-butylthiophen-1,1-dioxid	75

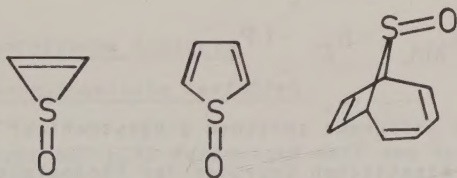
5.	Untersuchungen an bicyclischen Neunringen	82
5.1.	Experimentelle und theoretische Befunde an bicyclischen Sulfiden	82
5.2.	Untersuchungen an bicyclischen Sulfoxiden	91
5.2.1.	Theoretische Befunde	91
5.2.2.	Die PE-Spektren der bicyclischen Sulfoxide	107
6.	Kondensierte Thiophene	116
7.	Stabile Derivate des Cyclobutadiens	122
8.	Zusammenfassung	130
9.	Verzeichnis der untersuchten Verbindungen	132
10.	Literaturverzeichnis	135

1. Einleitung

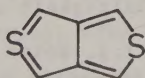
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich primär mit der Elektro-
nenstruktur von Thiaheterocyclen, bei denen Schwefel, als Sulfid-
Gruppe ($>S$), oder seine oxidierten Formen, die Sulfoxid-Gruppe
($>SO$) bzw. die Sulfon-Gruppe ($>SO_2$), in ein cyclisches π -System
eingebaut sind.



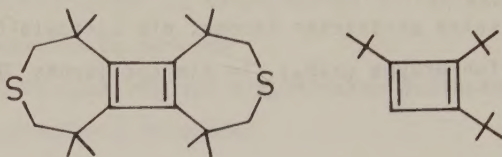
Die Untersuchungen werden an Drei- und Fünfringen, sowie an bicycli-
schen Neunringen durchgeführt (vergl. die Darstellung der Sulf-
oxide dieser Verbindungsklassen).



Weiterhin wird eine Verbindung mit quasi "vierbindigem" Schwefel
besprochen.



Ausgehend von einem Tricyclus, in den Schwefel als Heteroatom eingebaut ist, ergibt sich die Möglichkeit eines Exkurses auf das Cyclobutadiengebiet.



Die Methode der Wahl zur experimentellen Untersuchung von Elektro-
nenstrukturen sowie des konjugativen und induktiven Verhaltens
funktioneller Gruppen stellt die in den letzten Jahren von Turner
und Mitarbeitern entwickelte UV-Photoelektronen-(PE)-Spektros-
kopie¹⁾⁻⁵⁾ dar. Hierbei werden gasförmige Probenmoleküle durch den
in einer He-Gasentladungsröhre erzeugten monochromatischen Photonen-
strahl ionisiert und die Energien der emittierten Photoelektronen
analysiert. Nach dem Einsteinschen Gesetz

$$E_{\text{kin}, i} = h\nu - I P_i$$

ergeben sich aus der Differenz zwischen eingestrahelter Photonen-
energie $h\nu$ und den kinetischen Energien der Photoelektronen $E_{\text{kin}, i}$
die Ionisierungspotentiale $I P_i$ der untersuchten Verbindungen.

Mit der Annahme, daß bei der Photoionisierung die Molekülorbitale
aller Elektronen mit Ausnahme des Photoelektrons unverändert bleiben,
gilt Koopmans' Theorem⁶⁾. (Zur Gültigkeit und Überprüfung von Koop-
mans' Theorem siehe Abschnitt 2.1.). Unter dieser Voraussetzung ist
das vertikale Ionisierungspotential $I P_{v, i}$ gleich der negativen

Orbitalenergie ϵ_i des Photoelektrons bzw. i-ten MOs.

$$|P_{ij}| = -\epsilon_i$$

Anderungen der Orbitalenergien infolge intramolekularer konjugativer bzw. induktiver Störung gegenüber ungestörten Orbitalenergien geeigneter Vergleichsverbindungen sind mit Hilfe der Photoelektro-nenspektroskopie experimentell überprüfbar und quantifizierbar.

Die Interpretation der PE-Spektren erfolgt durch Korrelation verwandter Verbindungen, durch eine Analyse der Bandenform und der Schwingungsfineinstruktur. In einem Sonderfall wird die Deutung von Jahn-Teller-Effekten als Zuordnungskriterium herangezogen. Eine wesentliche Hilfe bietet der Vergleich von experimentellen Ionisierungspotentialen und theoretischen Orbitalenergien mit verschiedenen quantenchemischen Rechenverfahren.

2. Theoretische Konzepte

2.1. Quantenchemische Verfahren

Die iterativen SCF-LCAO-Rechnungen nach dem Roothaan-Verfahren werden mit Hilfe von semiempirischen quantenchemischen Standardprogrammen wie MINDO/2⁷⁾, MINDO/3⁸⁾, CNDO/2⁹⁾ und CNDO/S¹⁰⁾ in einer erweiterten Parametrisierung¹¹⁾ durchgeführt. Die Einzelheiten des Formalismus, Vernachlässigung der differentiellen Überlappung zwischen verschiedenen Basis-AOs sowie unterschiedliche semiempirische Parametrisierung, sind hinlänglich bekannt. Neben semiempirischen Berechnungen werden an ausgewählten Systemen auch ab initio¹²⁾-Berechnungen durchgeführt. Von besonderem Interesse ist dabei der Vergleich des ab initio-Verfahrens mit der CNDO/S-

-Methode¹¹⁾, die im Gegensatz zum CNDO/2-Verfahren⁹⁾ realistische Orbitalenergien liefert und zur Beschreibung von π -Elektroneneigenschaften bestens geeignet erscheint.

Bei den ab initio-Berechnungen wird für die Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff eine Doppel-Zeta-Basis als AO-Basis verwendet, H (3,1)^{13),14)}, C,O (3,3,2,3;3,3)¹⁵⁾. Die Kohlenstoff- und Sauerstoff-s-Funktionen werden durch 11, die p-Funktionen durch 6 "primitive" Gauß-Funktionen beschrieben, die zu zwei Sätzen von 4 bzw. 2 Basisfunktionen kontrahiert werden. Die Klammerschreibweise gibt die Anzahl der Gauß-Funktionen an, die 1 AO bilden, wobei gleiche Nebenquantenzahlen durch Komma, verschiedene Nebenquantenzahlen durch Semikolon getrennt werden. Dem Schwefel liegt eine Basis mit fast Doppel-Zeta-Qualität zugrunde S (4,4,3,3;4,3,3)¹⁶⁾, für die Valenz AOs ist die Doppel-Zeta-Qualität exakt erfüllt. Die Schwefel d-AOs werden durch 2 Sätze von je 6 Funktionen beschrieben¹⁷⁾.

2.2. Gültigkeit und Überprüfung von Koopmans' Theorem

Die Photoelektronenspektroskopie mißt Energiedifferenzen zwischen dem Molekülgrundzustand und den Ionenzuständen des resultierenden Molekülkations. Diesen Energiedifferenzen entsprechen die vertikalen Ionisierungspotentiale $IP_{v,i}$, die in guter Näherung für die PE-Spektroskopie durch folgende Beziehung gegeben sind:

$$IP_{v,i} = -\epsilon_i + E_{\text{Rel}} + \Delta E_{\text{Korr}}$$

Hierbei bedeutet ϵ_i die Orbitalenergie des i-ten ionisierten Molekülorbitals, E_{Rel} bezeichnet den Energiegewinn durch elektronische Reorganisation im Molekülkation und ΔE_{Korr} die Differenz der

Korrelationsenergien von Molekülgrundzustand und Ionenzustand. In der Regel ist die Korrelationsenergie im Molekülgrundzustand größer als im Ionenzustand. Unter der Voraussetzung, daß sich die Korrekturterme E_{Rel} und ΔE_{Korr} kompensieren, zumindest aber klein gegenüber $-E_i$ sind, sagt man, Koopmans' Theorem sei erfüllt¹⁸⁾. Das Ionisierungspotential $IP_{v,i}$ ist in diesem Fall eine ausgezeichnete Observable für die meßtechnisch nicht zugängliche Orbitalenergie E_i und erfaßt damit auch alle Wechselwirkungen konjugativer oder induktiver Natur, die den Wert von E_i im Grundzustand mitbestimmen. Im folgenden wird allen Überlegungen die Gültigkeit von Koopmans' Theorem zugrunde gelegt, die Gültigkeit wird jedoch mit einem von Lauer und Schweig¹⁹⁾ entwickelten CI-Verfahren überprüft, soweit es die Basisgröße der betrachteten Moleküle zuläßt. Das Verfahren berücksichtigt alle 2-fach-Anregungen für den Grundzustand und alle 1-fach und 2-fach angeregten Konfigurationen für die Ionenzustände. Zur Wechselwirkung werden dann nur die Konfigurationen zugelassen, die innerhalb eines störungstheoretisch abgeschätzten Energiekriteriums einen Beitrag liefern. Sofern sich starke Abweichungen von Koopmans' Theorem ergeben, die zu Konsequenzen bezüglich der Zuordnung oder anderer Schlüsse führen, wird im Text darauf verwiesen.

2.3. Unterscheidung induktiver und konjugativer Wechselwirkungen und Berechnung der Konjugationsenergie E_{Kon} mit SCF-LCAO-Verfahren

Bei den experimentellen Untersuchungen mit Hilfe der PE-Spektroskopie geben die Änderungen der Ionisierungspotentiale gegenüber geeigneten Referenzverbindungen, unter Berücksichtigung von Koopmans' Theorem, die Summe aller konjugativen und induktiven Effekte an, die die

Orbitalenergien im Grundzustand im Vergleich mit denen der Referenzverbindungen verschieben. Experimentell ist es nur in seltenen Fällen [★] möglich, diese Mechanismen voneinander zu separieren und getrennt zu analysieren, normalerweise muß auf theoretische Methoden zurückgegriffen werden.

Das hier beschriebene Verfahren zur konjugativen Entkopplung wurde von Baird²⁰⁾ zur Berechnung von Hyperkonjugationsenergien ungesättigter Verbindungen eingeführt. Diese Methode wurde zur Unterscheidung induktiver und konjugativer Wechselwirkungen ausgebaut und zur Konjugationsentkopplung beliebig gewählter π -Untereinheiten eines größeren π -Systems angewandt²¹⁾.

In der Roothaan-Gleichung in Matrixform:

$$F C = S C E$$

(F = Fock-Matrix mit den Elementen $F_{\mu\nu}$, S = Überlappungsmatrix mit den Elementen $S_{\mu\nu}$, C = Matrix der Eigenvektoren, E = Diagonalmatrix mit Eigenwerten E_i) werden die Matrixelemente $F_{\mu\nu}$ und $S_{\mu\nu}$ dann auf Null gesetzt, wenn die Wechselwirkung zwischen zwei Basisfunktionen Φ_μ und Φ_ν unterdrückt werden soll. Bei allen hier verwendeten semiempirischen Valenzelektronenverfahren wird die Überlappungsmatrix als Einheitsmatrix angesetzt. Die Roothaan-Gleichung vereinfacht sich zu:

$$F C = C E$$

* Im Text wird darauf explizit hingewiesen

Es genügt dann, die Fock-Matrixelemente $F_{\mu\nu}$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu} \cdot V_{AB}$$

auf Null zu setzen, durch Eingriff in die Fock-Matrix selbst oder indem die Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}$ unterdrückt werden, da die Start-Fock-Matrix noch kein Bond-Order-Element enthält. Die SCF-Rechnung wird dann in einer Basis partiell lokalisierter MOs durchgeführt. In den hier verwendeten Verfahren erfolgt in jedem SCF-Zyklus der Eingriff in die Fock-Matrix.

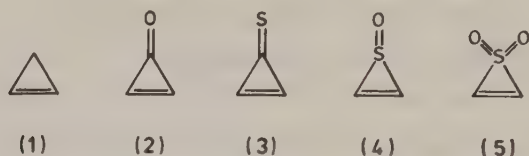
Die Differenz der Gesamtenergien einer SCF-Rechnung in der angegebenen modifizierten Form ("ohne Konjugation") und einer normalen SCF-Rechnung ("mit Konjugation") ist die Konjugationsenergie E_{Kon}

$$E_{\text{Kon}} = E_{\text{Ges}} (\text{ohne Konjugation}) - E_{\text{Ges}} (\text{mit Konjugation})$$

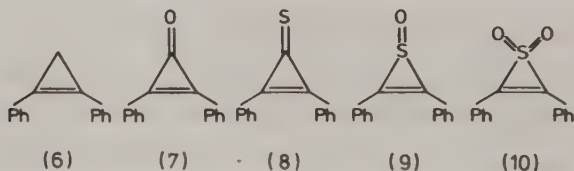
Damit ist theoretisch der Anteil an der Gesamtenergie erfaßt, der durch die π -Wechselwirkung zweier oder mehrerer Teilsysteme bestimmt wird. Analog ist aus den Differenzen der Orbitalenergien die Größenordnung des konjugativen Effekts einer funktionellen Gruppe oder einer anderen π -Untereinheit zu entnehmen. Im entkoppelten Fall enthalten die Orbitalenergien, mit Ausnahme des konjugativen Wechselwirkungsterms, alle Effekte, die auch im gekoppelten Fall ihre Werte bestimmen, da das σ -System unverändert bleibt und nur die π -Konjugation unterbrochen wird. Der induktive Effekt ist damit vom konjugativen Effekt absepariert und kann durch Vergleich mit einem induktiv nicht gestörten Basis-MO quantifiziert werden.

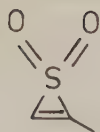
3. Untersuchungen an Dreiringen

Die Verbindungen Cyclopropen (1), Cyclopropenon (2), Cyclopropen-
thion (3), Thiiren-1-oxid (4) und Thiiren-1,1-dioxid (5) stellen
eine interessante Reihe von Molekülen dar, die es erlauben, den
Einfluß verschiedener funktioneller Gruppen auf ein für alle Gruppen
gleichartiges π -System zu untersuchen.

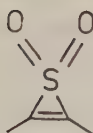


Rein formal lassen sich die Verbindungen (1) - (5) aus Äthylen und
den entsprechenden funktionellen Gruppen Methylen CH_2 für (1),
Carbonyl CO für (2), Thiocarbonyl CS für (3), Sulfoxyl SO für (4)
und Sulfonyl SO_2 für (5) aufbauen. Da aus der Reihe der un-
substituierten Grundkörper nur Cyclopropen (1) und Cyclopropenon (2)
bekannt sind, werden die PE-spektroskopischen Untersuchungen an den
Diphenylderivaten (6) - (10), bzw. beim Thiiren-1,1-dioxid an der
Mono- bzw. Dimethylverbindung (11) und (12) durchgeführt.





(11)



(12)

Die theoretischen Untersuchungen erfolgen an den unsubstituierten Grundkörpern (1) - (5).

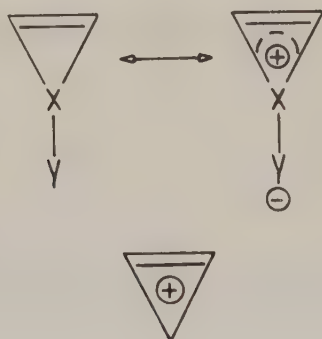
3.1. Theoretische Befunde

Die funktionelle Gruppe X-Y ($X-Y = CH_2, CO, CS, SO, SO_2$) besitzt prinzipiell vier Möglichkeiten, das π -System des Kohlenstoffgerüsts zu stören.

- 1 induktiver Effekt
- 2 konjugative Wechselwirkung zwischen besetzten $\pi_{C=C}$ -MOs und besetzten MOs geeigneter Symmetrie in X-Y, die destabilisierend wirkt.
- 3 konjugative Wechselwirkung zwischen besetzten $\pi_{C=C}$ -MOs und virtuellen MOs geeigneter Symmetrie in X-Y, die stabilisierend wirkt.
- 4 konjugative Wechselwirkung zwischen virtuellen $\pi_{C=C}$ -MOs und besetzten MOs geeigneter Symmetrie in X-Y, die stabilisierend wirkt.

Ziel der Untersuchungen ist es, dabei zwischen den verschiedenen Mechanismen, insbesondere zwischen induktivem und konjugativem, zu differenzieren und ihre Größenordnung abzuschätzen. Von besonderem

Interesse ist dabei festzustellen, in wie weit in diesen Verbindungen die Tendenz vorhanden ist, durch π -Ladungstransfer in den Substituenten X-Y, bipolaren Charakter anzunehmen, d.h., sich im Sinne der Hückel-Regel zu einem "aromatischen" 2 π -System, analog dem Cyclopropenyl-Kation (13) zu stabilisieren.



(13)

Bei der Berechnung wurde die experimentelle Struktur der unsubstituierten Grundkörper, soweit bekannt - (1)²²⁾ und (2)²³⁾ - berücksichtigt oder auf die geometrischen Daten der diphenylierten Verbindungen (7)²⁴⁾, (8)²⁵⁾, (9)²⁶⁾ und (10)²⁶⁾ zurückgegriffen. Für (5) wurde die Geometrie der Dimethylverbindung (12)²⁶⁾ benutzt. Die Verbindungen (1) - (5), bzw. ihre Diphenylderivate (6) - (10), gehören mit Ausnahme von (4) und (9) zur Punktgruppe C_{2v} , (4) bzw. (9) besitzen in Folge der Nichtplanarität der Sulfoxidgruppe nur C_s -Symmetrie. Die MOs sind diesen irreduziblen Darstellungen entsprechend klassifiziert.

3.1.1. Cyclopropen und Cyclopropenon

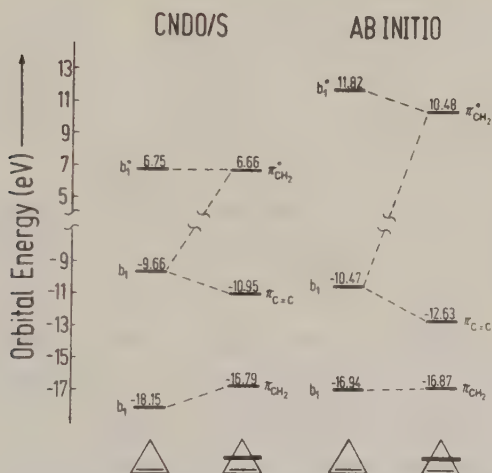


Abb. 1 Berechnete Orbitalenergien von Cyclopropen (1) mit/ohne konjugativer Entkopplung

Zur Elektronenstruktur von Cyclopropen (1) und Cyclopropenon (2) sind in der Literatur bereits wesentliche Beiträge zu finden. Von (1) liegen theoretische Untersuchungen²⁷⁾⁻³⁰⁾, als auch PE-spektroskopische Daten^{27),31)} vor, ebenso von (2)^{28),32)}.

Abb.1 zeigt die berechneten Orbitalenergien von (1) mit dem CNDO/S-Verfahren (links) und mit der ab initio-Methode (rechts), jeweils mit konjugativer Wechselwirkung der funktionellen Gruppe und konjugativer Entkopplung. Der hervorgehobene schwarze Strich durch die C-C Bindungen symbolisiert diese Unterbrechung. Abb.2 enthält die entsprechenden Daten für (2).

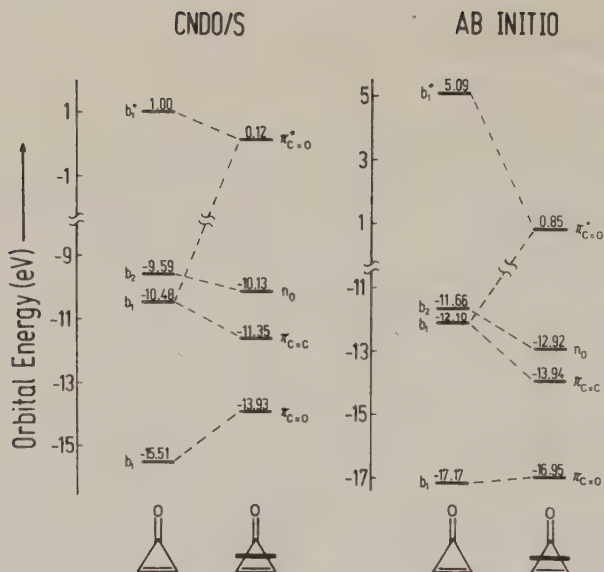


Abb. 2 Berechnete Orbitalenergien von Cyclopropenon (2) mit/ohne konjugativer Entkopplung

Die Korrelationsdiagramme verdeutlichen den Einfluß der funktionellen Gruppe, einerseits konjugative Destabilisierung des $\pi_{C=C}$ -MO (Mechanismus 2), andererseits Stabilisierung der antibindenden Kombination durch Wechselwirkung mit π_{X-Y}^* (Mechanismus 3). Die Summe beider Effekte führt zu einer unsymmetrischen Aufspaltung der beiden besetzten $\pi(b_1)$ -MOs, wird jedoch von beiden Rechenverfahren unterschiedlich bewertet. Die Wechselwirkung zweier besetzter MOs ohne Beteiligung virtueller MOs, führt bei semiempirischen Verfahren ohne Berücksichtigung der Überlappung zu einer symmetrischen Aufspaltung. Der Einfluß virtueller Orbitale geeigneter Symmetrie stabilisiert die antibindende Kombination. Wird Überlappung zugelassen - ab initio -, so resultiert unmittelbar eine unsymmetrische

Aufspaltung, auch bei besetzten MOs. Die Ergebnisse der ab initio Rechnungen am Beispiel Cyclopropenon (2), 0.22 eV Stabilisierung für das $\pi_{C=O}$ -MO und 1.84 eV Destabilisierung für das $\pi_{C=C}$ -MO, wobei die Destabilisierung unter dem Einfluß virtueller Orbitale bereits reduziert ist, zeigt das fragwürdige Vorgehen bei semiempirischen Verfahren, die Überlappungsmatrix als Einheitsmatrix anzusetzen.

Der Vergleich von Methylengruppe und Carbonylgruppe zeigt das unterschiedliche konjugative Verhalten der beiden funktionellen Gruppen. Cyclopropen enthält in der funktionellen Gruppe ($X-Y = >CH_2$) keine π -MOs im strengen Sinn. Es können lediglich die σ -Bindungen der CH_2 -Gruppe mit dem $\pi_{C=C}$ -MO hyperkonjugativ in Wechselwirkung treten. Diese Wechselwirkung ist aus mehreren Gründen weniger effektiv als die der Carbonylgruppe. Wesentlich ist die ungünstigere Überlappung zwischen σ - und π -Bindungen und die schlechtere Energiedifferenz der Basis-MOs. Als unmittelbare Konsequenz ergibt sich daraus eine entsprechend ungünstigere Wechselwirkung zwischen dem $\pi_{C=C}$ -MO und dem $\sigma_{CH_2}^*$ -MO, da tiefliegenden besetzten MOs, hochliegende virtuelle MOs entsprechen. Die hier betonten Aspekte führen bei semiempirischen Verfahren zu nahezu symmetrischer Aufspaltung der Basis-MOs, beim ab initio Verfahren zu einer stark unsymmetrischen Aufspaltung, mit geringfügiger Stabilisierung der bindenden Kombination und starker Destabilisierung der antibindenden Kombination.

Die Wechselwirkung zwischen dem $\pi_{C=C}$ -MO und virtuellen MOs in der funktionellen Gruppe π_{X-Y}^* (Mechanismus 3), spielt bei den Dreiringen eine entscheidende Rolle. Sie führt zu einem Ladungstransfer vom äthylenischen Teil des Moleküls in die funktionelle Gruppe. Die Größe dieser Ladungsverschiebung ist ein Maß für die Tendenz ein

"aromatisches" 2 π -Elektronensystem analog dem Cyclopropenylumkation (13) auszubilden. Nach den vorausgegangenen Überlegungen sollte der Ladungstransfer in (1) wesentlich geringer sein als in (2), was durch die Rechnungen ausgezeichnet wiedergegeben wird. Beide Verfahren stimmen im Ladungstransfer quantitativ überein, 0.012 e (CNDO/S) bzw. 0.056 e (ab initio) für (1) und 0.229 e (CNDO/S) bzw. 0.242 e (ab initio) für (2). Die drastische Ladungsverschiebung in (2) äußert sich auch in den Dipolmomentsänderungen bei konjugativer Entkopplung. Danach ist ein wesentlicher Teil des Dipolmoments $\sim 50\%$ auf "charge-transfer" zurückzuführen. Unterschiede zeigen beide Verfahren in der Polarisierung der Carbonylgruppe. Nach CNDO/S handelt es sich dabei vornehmlich um π -Polarisierung, während ab initio σ -Polarisierung betont, betragsmäßig ergibt sich gute Übereinstimmung.

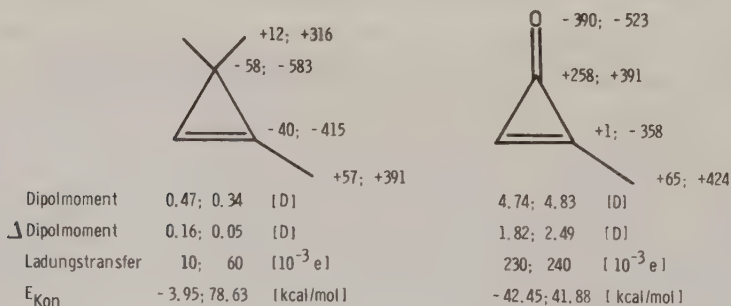


Abb. 3 Gesamtladungsverteilung, Dipolmoment, Ladungstransfer und Konjugationsenergie von Cyclopropen (1) und Cyclopropenon (2) berechnet mit dem CNDO/S- bzw. ab initio-Verfahren (vgl. Text)

In Abb. 3 sind die berechneten Daten zum Dipolmoment, Ladungstransfer

und zur Konjugationsenergie von (1) und (2) zusammengefaßt. Die Zahlen an den Strukturformeln sind atomare Gesamtladungen. Die nach CNDO/S berechneten Werte (links) sind von den ab initio berechneten Werten (rechts) durch Semikolon getrennt. " Δ Dipolmoment" gibt den Anteil des berechneten Dipolmoments an der auf Ladungstransfer zurückzuführen ist. " E_{kon} " ist die Differenz der Gesamtenergie zwischen einer normalen SCF-Rechnung und einer Rechnung mit konjugativer Entkopplung. Die Werte betragen -3.95 kcal/mol (CNDO/S) bzw. 78.63 kcal/mol (ab initio) für (1) und -42.45 kcal/mol (CNDO/S) bzw. 41.88 kcal/mol (ab initio) für (2). Es sei an dieser Stelle lediglich daraufhingewiesen, daß die Konjugationsenergie E_{kon} beim CNDO/S-Verfahren eine negative Größe ist, bei der ab initio-Methode hingegen einen positiven Wert erhält. Dieses auf den ersten Blick widersprüchliche Ergebnis wird in Abschnitt 3.1.5. ausführlich diskutiert.

3.1.2. Cyclopropenthion

Im Gegensatz zu (1) und (2) gibt es in der Literatur - soweit dem Verfasser bekannt - noch keine theoretischen Untersuchungen an Cyclopropenthion (3), lediglich die PE-Spektren von Dimethylaminderivaten von (3) sind publiziert³⁴⁾. Die unsubstituierte Stammverbindung (3) ist nicht bekannt, lediglich die zuvor erwähnten Dimethylaminoverbindungen und das 2,3-Diphenylderivat (8). Der Grund ist offenbar die hohe Reaktivität der Thiocarbonylgruppe, wie zahlreiche Untersuchungen an gesättigten Thiocarbonylverbindungen³⁵⁾ gezeigt haben.

Abb. 4 und Abb. 5 zeigen die berechneten Orbitalenergien von (3) mit beiden Verfahren (CNDO/S Abb. 4, ab initio Abb. 5) sowohl in spd-Basis

(links) als auch in sp-Basis (rechts).

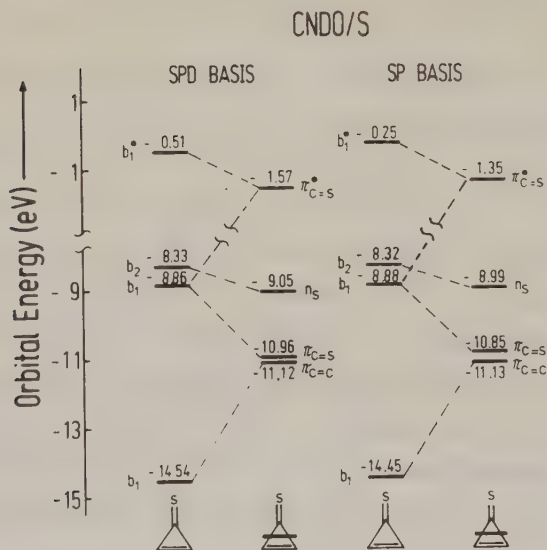


Abb. 4 CNDO/S-Orbitalenergien von Cyclopropen-
thion (3)
mit/ohne
konjugativer
Entkopplung
in sp- und
spd-Basis.

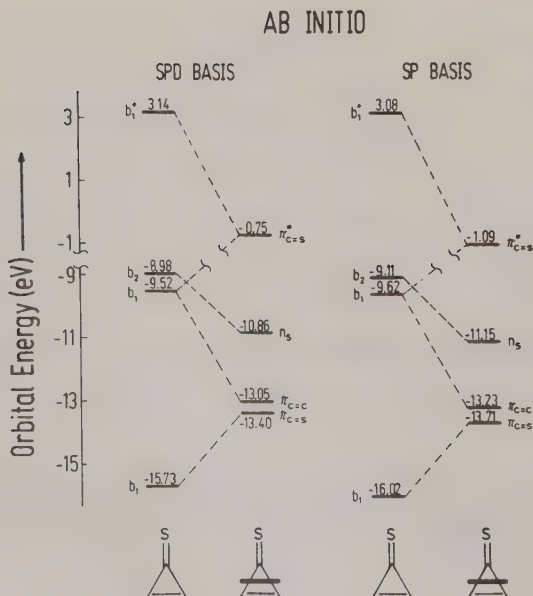


Abb. 5 ab initio-Orbitalenergien von Cyclopropen-
thion (3)
mit/ohne
konjugativer
Entkopplung
in sp- und
spd-Basis.

Im Prinzip handelt es sich dabei um das gleiche Korrelationsschema, das bereits ausführlich bei (1) und (2) diskutiert wurde. Es fällt unmittelbar auf, daß die Berücksichtigung von d-Orbitalen in beiden Verfahren zu minimalen Änderungen in den Orbitalenergien führt. Den wesentlichen Unterschied zur Carbonylverbindung macht die energetische Lage des Thiocarbonyl- π -MOs aus. Die $\pi_{C=S}$ -Bindung ist beträchtlich energiereicher als die $\pi_{C=O}$ -Bindung, nahezu energieentartet mit dem $\pi_{C=C}$ -MO. Die Folge dieser günstigen Energiedifferenz der beiden Teilsysteme ist eine bessere Wechselwirkung und damit größere Aufspaltung als in (2). Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß in der semiempirischen Methode bei konjugativer Entkopplung, das $\pi_{C=S}$ -MO über dem $\pi_{C=C}$ -MO liegt, während ab initio die umgekehrte Orbitalsequenz liefert. Dies bleibt jedoch ohne Einfluß auf die Beschreibung der beiden $\pi(b_1)$ -MOs, da die Elektronendichte in beiden MOs gleichmäßig über das ganze Molekülgerüst delokalisiert ist.

Ein interessanter Effekt der bereits bei der Sauerstoffverbindung zu beobachten ist, und beim Schwefel ebenfalls auftritt, soll an dieser Stelle im Zusammenhang diskutiert werden. Die beiden b_2 -MOs, die den einsamen Elektronenpaaren an Sauerstoff (n_O -MO) und Schwefel (n_S -MO) entsprechen, werden durch die konjugative Entkopplung stark gestört. Da diese MOs in der π -Knotenebene liegen, ist die Ursache nicht unmittelbar in einer konjugativen Destabilisierung zu suchen. Verantwortlich ist der Ladungstransfer in den Substituenten X-Y durch $\pi_{C=C} / \pi_{X-Y}^*$ Wechselwirkung. Dieser Ladungsüberschuß findet sich fast ausschließlich an Sauerstoff und Schwefel wieder, ihre effektive Kernladungszahl wird erniedrigt, die MO-Energie steigt. PE-spektroskopische Untersuchungen an substituierten Cyclopentadienonen³⁶⁾ und Korrelation der $\delta^{13}C$ -Daten aus NMR-Untersuchungen mit den IPs der

n_0 -MOs haben dies bestätigt.

Die Energiedifferenz zwischen der antibindenden MO-Kombination $\pi_{C=C} / \pi_{C=S}$ und dem $\pi_{C=S}^{\star}$ -MO ist kleiner als in (2) und die Wechselwirkung damit besser. Als Folge davon ergibt sich, im Vergleich zum Sauerstoffanalogon (2), ein größerer Ladungstransfer (0.331 e CNDO/S und 0.329 e ab initio). Die Populationsanalyse zeigt eine polarisierte Thiocarbonylgruppe, die jedoch im Gegensatz zu (2) im entkoppelten Fall ausschließlich π -polarisiert ist. Beide Verfahren zeigen im entkoppelten Fall unterschiedliche Polarisierungsrichtungen, CNDO/S positiven Kohlenstoff, ab initio positiven Schwefel. Durch den Ladungstransfer wird dieser Effekt in eine einheitliche Richtung mit negativem Schwefel gelenkt. Beide Verfahren führen das Dipolmoment fast ausschließlich auf Ladungstransfer zurück. Diese Daten sind Abb. 6 zu entnehmen. Sie sind in gleicher Weise angeordnet wie in Abb. 3. Zusätzlich wurde die Energiedifferenz $\Delta E_{sp/spd}$ zwischen den Rechnungen in sp- und spd-Basis mitaufgenommen. Auf einen besonderen Aspekt der Populationsanalyse in ab initio-Verfahren sei hier hingewiesen. σ_{C-H} -Bindungen werden stark polarisiert wiedergegeben, mit positivem Wasserstoff und negativem Kohlenstoff. In wie weit dies ein Artefakt des Verfahrens ist, kann nicht überprüft werden.

Die Berücksichtigung von d-Basisfunktionen führt zu einer Stabilisierung von -17.42 kcal/mol (CNDO/S) und -33.01 kcal/mol (ab initio). Die Beträge sind beträchtlich geringer als in dem weiter unten diskutierten Sulfoxid (4) und Sulfon (5), liegen auch noch unterhalb der berechneten d-Stabilisierung für Thiophen 41.81 kcal/mol (CNDO/S) und

46.94 kcal/mol (ab initio). Nach übereinstimmender Meinung in der Literatur³⁷⁾⁻³⁹⁾ ist der Einfluß von d-AOs im Thiophen vernachlässigbar klein. Die Analyse der Rechnungen zeigt, daß dies auch bei der Thiocarbonylgruppe der Fall ist. Die Konjugationsenergie beträgt -52.69 kcal/mol (CNDO/S) und 47.56 kcal/mol (ab initio).

SP-Basis

SPD-Basis

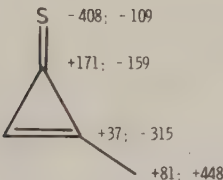
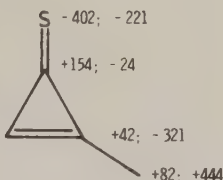
		
Dipolmoment	7.68; 5.46	[D]
Δ Dipolmoment	3.61; 5.18	[D]
Ladungstransfer	337; 340	[$10^{-3}e$]
E_{Kon}	-55.19; 50.36	[kcal/mol]
$\Delta E_{SP/SPD}$	-17.42; -33.01 [kcal/mol]	
		
	6.68; 4.55	[D]
	3.93; 4.88	[D]
	331; 328	[$10^{-3}e$]
	-52.69; 47.56	[kcal/mol]

Abb. 6 Gesamtladungsverteilung, Dipolmoment, Ladungstransfer, Konjugationsenergie und d-Stabilisierung von Cyclopropenethion (3) berechnet mit dem CNDO/S- bzw. ab initio-Verfahren (Vgl. Text)

3.1.3. Thiiren-1-oxid

Ebenso wie das zuvor besprochene Cyclopropenethion (3) ist der unsubstituierte Grundkörper Thiiren-1-oxid (4) nicht bekannt, in Substanz isolierbar ist sein Diphenylderivat (9)⁴⁰⁾. Eine theoretische Arbeit (CNDO/2) über den Grundkörper (4) wurde vor einiger Zeit von

D.T. Clark publiziert⁴¹⁾.

Die berechneten Orbitalenergien von (4) sind Abb. 7 (CNDO/S) und Abb. 8 (ab initio) zu entnehmen, sowohl in spd-Basis (links) als auch in sp-Basis (rechts).

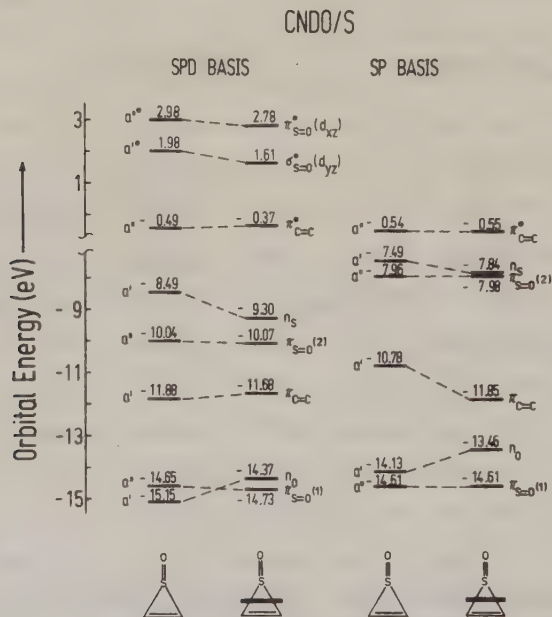


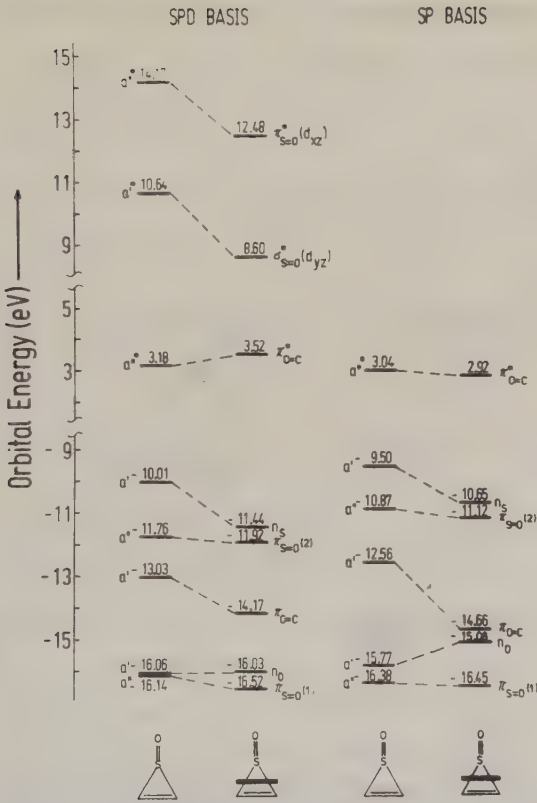
Abb. 7 CNDO/S-Orbitalenergien von Thiiren-1-oxid (4) mit/ohne konjugativer Entkopplung in sp- und spd-Basis.

Ein MO-Schema für das relativ komplexe Sulfoxid-System sei zunächst exemplarisch erläutert. Sulfoxide besitzen ein pyramidales Molekülgerüst mit C_s -Symmetrie bei symmetrischer Substitution, die in einem Dreiring gegeben ist. Abb. 9 zeigt die Darstellung dieser MOs, sowie die Lage des Moleküls im Koordinatensystem.

AB INITIO

Abb. 8

ab initio-Orbitalenergien von Thiiren-1-oxid (4) mit/ ohne konjugativer Entkoppelung in sp- und spd-Basis.



Relevant für die Beschreibung der Elektronenstruktur der Sulfoxid-Gruppe sind sechs MOs, vier besetzte Molekülorbitale und zwei nicht-besetzte, die symmetrisch (Symmetrietyp a') oder antisymmetrisch (Symmetrietyp a'') zur Symmetrieebene sind. Alle Orbitale mit σ -Charakter sowie die einsamen Elektronenpaare an Schwefel und Sauerstoff sind symmetrisch und damit zu a' gehörig, antisymmetrisch alle Orbitale mit π -Charakter und damit zu a'' gehörig. Der im folgenden

diskutierten Orbitalsequenz liegen die semiempirischen sowie ab initio berechneten Daten zugrunde, sie stehen in bestem Einklang mit bereits in der Literatur vorhandenen Ergebnissen von anderen Sulfoxiden^{42),43)}.

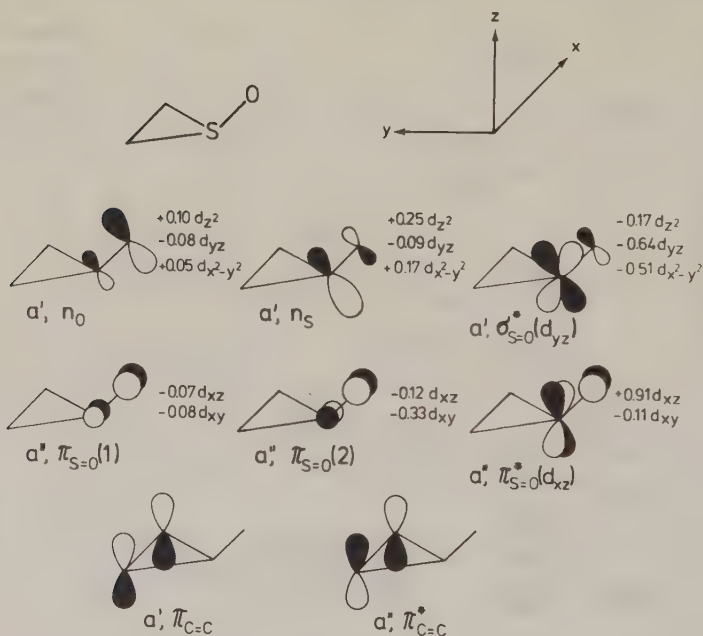


Abb. 9 Darstellung der höchsten besetzten und tiefsten unbesetzten (★) MOs von Thiiren-1-oxid (4). Die Lage des Moleküls im Koordinatensystem ist angegeben.

Danach ist das oberste besetzte MO der Sulfoxid-Gruppe die anti-bindende Kombination der beiden nichtbindenden Elektronenpaare an Schwefel und Sauerstoff, überwiegend an Schwefel lokalisiert, als $n_S(a')$ -MO klassifizierbar. Das nächst folgende MO besitzt π -Charakter mit einem Knoten in der (S=O)-Bindung, es ist als antibindendes

$\pi_{S=0}(a'')$ -MO zu beschreiben. Es folgen dann die bindenden Kombinationen dieser beiden MOs, bei den nichtbindenden Elektronenpaaren ist nunmehr der Sauerstoff Ort größter Elektronendichte, dementsprechend als $n_0(a')$ -MO zu charakterisieren. Bei den beiden $\pi_{S=0}(a'')$ -MOs - bindende und antibindende Kombination - ist in beiden Fällen die überwiegende Population am Sauerstoff zu finden. Alle MOs enthalten Beimischungen von d-AOs, wobei die Population der d-AOs in der antibindenden Kombination wesentlich größer ist als in der bindenden Kombination. Die AO-Koeffizienten sind in Abb.9 angegeben. Die beiden niedrigsten virtuellen MOs der Sulfoxid-Gruppe sind nahezu reine d-AOs, die zu verschiedenen Symmetrieklassen gehören. Vom äthylenischen Teil des Moleküls sind lediglich das besetzte $\pi_{C=C}(a')$ -MO und das virtuelle $\pi_{C=C}^{\star}(a'')$ -MO von Interesse.

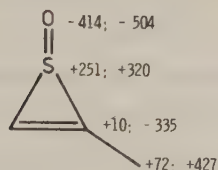
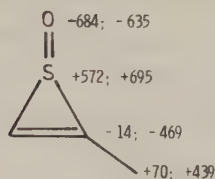
Wird die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilsystemen zugelassen, so werden relativ drastische Änderungen in den Orbitalenergien der a' -MOs beobachtet. Die Orbitalenergieänderungen der MOs mit a'' -Symmetrie, sind nur gering. Die Ursache hierfür ist trivial. Da nur die Wechselwirkung zwischen dem π -System und den MOs der Sulfoxid-Gruppe ausgeschaltet wird und das besetzte $\pi_{C=C}$ -MO zur Symmetrieklasse a' gehört, ist die Wechselwirkung zwischen den MOs der Sulfoxid-Gruppe und denen des Äthylenteils in dieser Symmetrieklasse ausgeprägter als die Wechselwirkung der MOs in der Symmetrieklasse a'' . Mit anderen Worten, die Kopplung zwischen den besetzten MOs (Symmetrieklasse a') ist stärker als die zwischen besetzten und virtuellen MOs (Symmetrieklasse a''), was die Folge einer günstigeren Energiedifferenz der Basis-MOs ist. Aus den Korrelationsdiagrammen geht aber auch eine zusätzliche schwache Wechselwirkung zwischen dem n_S -MO und dem energietiefsten unbesetzten (a')-MO hervor, die für den Ladungstransfer ver-

antwortlich ist. Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Verbindungen (1), (2) und (3), ist beim Thiiren-1-oxid (4) und beim folgenden Thiiren-1,1-dioxid (5) ein zusätzlicher konjugativer Mechanismus zu diskutieren. (Mechanismus 4) Die Sulfoxid-Gruppe und auch die Sulfon-Gruppe besitzen besetzte MOs geeigneter Symmetrie, die mit dem unbesetzten $\pi_{C=C}^{\star}$ -MO in Wechselwirkung treten können. Dadurch wird der Ladungstransfer von der Äthyleneinheit zur Sulfoxid-Gruppe und damit die Ausbildung eines potentiellen Cyclopropenyl-Kations, durch Ladungsrücktransfer teilweise kompensiert. Auf Grund der Symmetriebedingungen ist durch partielle konjugative Entkopplung Mechanismus 3 von Mechanismus 4 in (4) nicht separierbar, ohne einen Eingriff in das σ -System vorzunehmen. Beim Sulfon (5), Symmetrieklasse C_{2v} , ist dies möglich und wird dort ausführlich diskutiert.

Die hier diskutierten konjugativen Mechanismen gehen aus den Korrelationsdiagrammen in Abb.7 und Abb.8 eindeutig hervor. Es fällt auf, daß im CNDO/S- wie im ab initio-Verfahren, die unterschiedlichen Wechselwirkungen in den Symmetrieklassen a' und a'' mit gleicher Relation zueinander erfolgen, mit dem qualitativen Unterschied einer grundsätzlich stärkeren Destabilisierung im ab initio-Verfahren, aus Gründen, die bereits zuvor diskutiert wurden. Ein Vergleich der Ergebnisse in sp- und spd-Basis mit beiden Methoden, zeigt für die Orbitalenergien einen stabilisierenden Einfluß der d-AOs. Weiterhin ist bemerkenswert, daß bei den Rechnungen in spd-Basis alle Orbitale der Symmetrieklasse a' gleichermaßen an der Konjugation beteiligt sind. Beim Basiswechsel betonen beide Verfahren die $\pi_{C=C}/n_O$ Kopplung, während das n_S -MO weniger stark destabilisiert wird, was offensichtlich eine Folge der nunmehr günstigeren Energiedifferenz zwischen

SP-Basis

SPD-Basis



Δ Dipolmoment	7.14; 4.56 [D]	5.57; 4.39 [D]
Dipolmoment	-0.03; 0.06 [D]	0.96; 0.89 [D]
Ladungstransfer	9; 47 [$10^{-3}e$]	106; 209 [$10^{-3}e$]
E_{Kon}	-2.09; 69.39 [kcal/mol]	-23.33; 52.07 [kcal/mol]
$\Delta E_{SP/SPD}$	-160.17; -157.27 [kcal/mol]	

Abb. 10 Gesamtladungsverteilung, Dipolmoment, Ladungstransfer, Konjugationsenergie und d-Stabilisierung von Thiiren-1-oxid (4) berechnet mit dem CNDO/S- bzw. ab initio-Verfahren (vgl. Text).

$\pi_{C=C^-}$ und n_O-MO ist. Die beträchtliche Population der d-AOs innerhalb der besetzten MOs und starke Änderungen der Orbitalenergien beim Einschluß von d-AOs, lassen darauf schließen, daß im Gegensatz zur Thiocarbonylverbindung (3) und auch Thiophen, d-AOs wesentlich an der Bindungsbildung beteiligt sind. Dies geht auch aus den Differenzen der Gesamtenergie von sp- und spd-Basis hervor, 160.17 kcal/mol (CNDO/S) und 157.27 kcal/mol (ab initio), die wesentlich größer sind als in (3) und Thiophen (vgl. deren Werte im Abschnitt 3.1.2.). In Einklang damit stehen die Werte für den Ladungstransfer, die nur bei den Berechnungen in spd-Basis relevante Beträge annehmen, 0.009 e (sp) und 0.106 e (spd) für CNDO/S bzw. 0.047 e (sp) und 0.209 e (spd) für ab initio. Das Dipolmoment von (4) ist im wesentlichen auf die

Polarität der (S-O)-Bindung zurückzuführen. Der Ladungstransfer führt zu einer zusätzlichen Vergrößerung des Dipolmoments, die sich in Übereinstimmung mit dem voranstehend Erläuterten, nur beim Einschluß von d-AOs bemerkbar macht. Die Differenzen der Gesamtenergien, die bei einer normalen SCF-Rechnung und einer Rechnung mit Konjugationsunterbrechung erhalten wurden, betragen -23.33 kcal/mol und 52.07 kcal/mol. Diese Daten sind in Abb. 10 zusammengefaßt.

3.1.4. Thiiren-1,1-dioxid

Zur Konjugation der Sulfongruppe liegen in der Literatur widersprüchliche Ergebnisse vor⁴⁴⁾. Der erste PE-spektroskopische Nachweis der Konjugationsfähigkeit der Sulfongruppe konnte am Methylvinylsulfon und am Divinylsulfon erbracht werden⁴⁵⁾. Im Zusammenhang mit dieser Diskussion ist die Elektronenstruktur von Thiiren-1,1-dioxid (5) von besonderem Interesse. Sowohl in der Publikation, in der die Synthese von (5)⁴⁶⁾ beschrieben wurde, als auch in einem nachfolgenden Beitrag⁴⁷⁾ wurde die formale Analogie Cyclopropenon (2) und Thiiren-1,1-dioxid diskutiert. Aus einem Vergleich der chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften beider Verbindungsklassen ließen sich keine eindeutigen Aussagen über Bindungsverhältnisse in Thiiren-1,1-dioxid machen.

Die folgenden Untersuchungen zeigen, daß die konjugativen Wechselwirkungen der Sulfongruppe mit gewissen Modifikationen über die Mechanismen verlaufen, die bereits zuvor für die funktionellen Gruppen in den Verbindungen (1) - (4) diskutiert wurden. Abb. 11 zeigt die CNDO/S berechneten Orbitalenergien von (5) in sp- und spd-Basis, die entsprechenden ab initio-Daten sind Abb. 12 zu entnehmen. Bevor auf die

Korrelationsdiagramme eingegangen wird, sollen die MOs der Sulfongruppe zusammen mit den beiden π -MOs der Äthyleneinheit beschrieben werden (Abb. 13). Die Lage des Moleküls im Koordinatensystem ist angegeben.

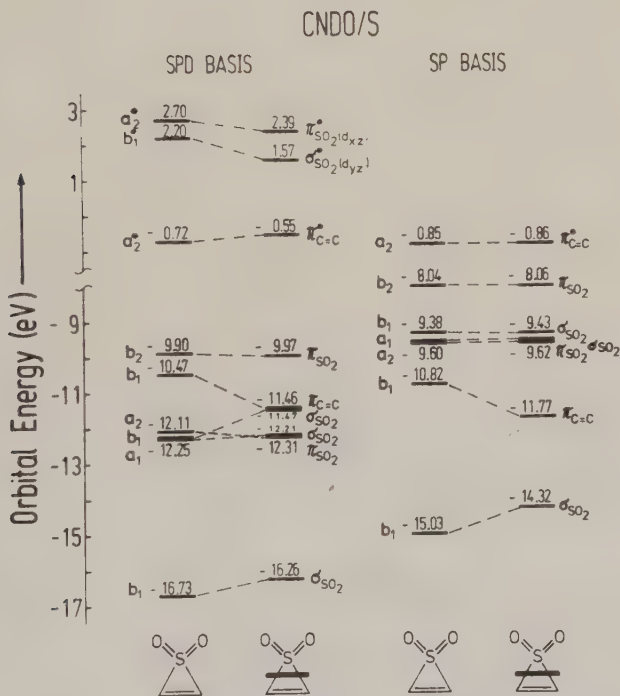
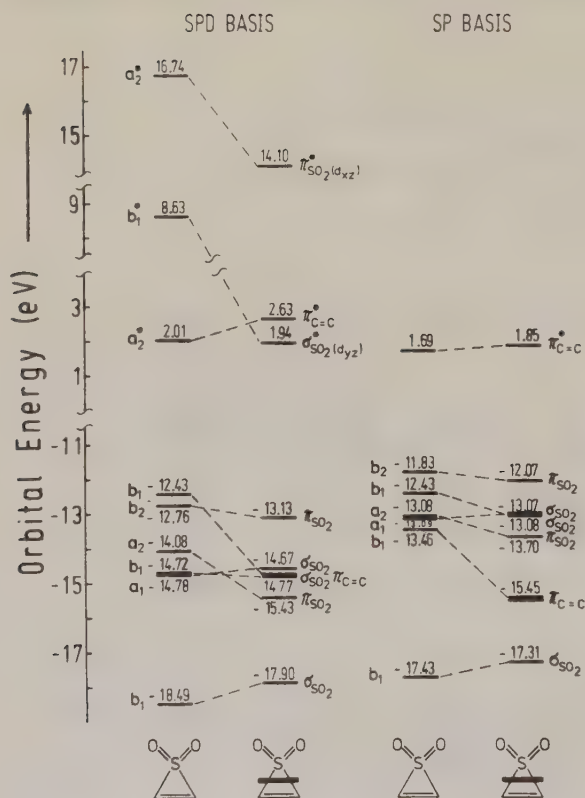


Abb. 11 CNDO/S-Orbitalenergien von Thiiren-1,1-dioxid (5) mit/ohne konjugativer Entkopplung in sp- und spd-Basis.

Die MOs sind gemäß den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe C_{2v} klassifiziert, sowie nach π und σ Charakter, und dem Molekülteil (C=C oder SO_2) in dem sie überwiegend lokalisiert sind.

AB INITIO

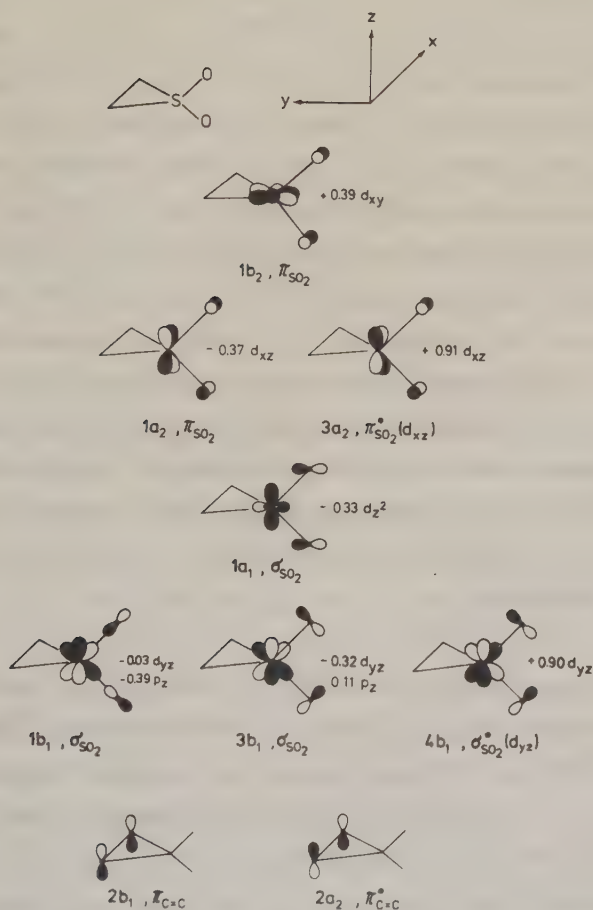
Abb. 12 ab initio-Orbitalenergien von Thiiren-1,1-dioxid (5) mit/ohne konjugativer Entkopplung in sp- und spd-Basis.



Relevant für die Sulfongruppe sind sieben MOs, fünf besetzte und zwei virtuelle Molekülorbitale. Drei davon haben π -Charakter innerhalb der SO_2 -Gruppe, es sind dies die MOs π_{SO_2} ($1a_2$), $\pi_{SO_2}^*$ ($3a_2$) und π_{SO_2} ($1b_2$), sie sind im oberen Teil von Abb. 13 dargestellt. Die restlichen vier MOs, dargestellt im mittleren Teil von Abb. 13 haben σ -Charakter, σ_{SO_2} ($1b_1$), σ_{SO_2} ($3b_1$), $\sigma_{SO_2}^*$ ($4b_1$) und σ_{SO_2} ($1a_1$). Für jedes MO ist

der Koeffizient des beteiligten d-AOs angegeben (CNDO/S).

Abb. 13 Darstellung der höchsten besetzten und tiefsten unbesetzten (★) MOs von Thiiren-1,1-dioxid (5). Die Lage des Moleküls im Koordinatensystem ist angegeben.



Aus der Abbildung geht hervor, daß die beiden unbesetzten MOs, π_{S₂O₂}[★] (3a₂) und σ_{S₂O₂}[★] (4b₁) nahezu reine d-AOs sind. Sie sind durch Vorzeichenumkehr der d-AOs aus den entsprechenden besetzten MOs π_{S₂O₂} (1a₂) und σ_{S₂O₂} (3b₁) zu erhalten. Die d-AOs verstärken demnach die Schwefel-Sauerstoff-Bindung in den besetzten MOs und schwächen sie in

den virtuellen MOs. Vom Äthylenteil des Moleküls sind nur die beiden π -MOs, $\pi_{C=C}$ ($2b_1$) und $\pi_{C=C}^{\star}$ ($2a_2$) von Interesse, sie sind im unteren Teil von Abb. 13 dargestellt.

Die Änderungen der Orbitalenergien, die eintreten, wenn die Wechselwirkung zwischen beiden Teilsystemen zugelassen wird, können mit den bereits diskutierten Mechanismen 2 - 4 erklärt werden. Auffällig ist eine starke Wechselwirkung innerhalb der besetzten b_1 -MOs (Mechanismus 2), und eine zusätzliche schwache Kopplung mit dem $\sigma_{SO_2}^{\star}$ ($4b_1$)-MO (Mechanismus 3), die für den Ladungstransfer verantwortlich ist. Diese Art der Konjugation wird im folgenden als Hyperkonjugation bezeichnet, da es sich um eine Wechselwirkung zwischen einem π -MO und einem σ -MO handelt. CNDO/S betont die Konjugation zwischen σ_{SO_2} ($3b_1$) und $\pi_{C=C}$ ($2b_1$), mit nahezu symmetrischer Aufspaltung, während bei den ab initio berechneten Orbitalenergien die Energie des $\pi_{C=C}$ ($2b_1$)-MO fast unverändert bleibt, das σ_{SO_2} ($1b_1$)-MO stabilisiert wird und das σ_{SO_2} ($3b_1$)-MO stark destabilisiert wird.

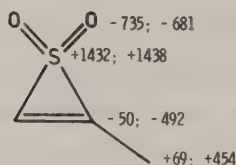
Der Basiswechsel von spd- zur sp-Basis führt zu einer Destabilisierung aller Orbitale, was eine Folge des fehlenden stabilisierenden Einflusses der d-AOs ist. Beide Verfahren machen dies deutlich. Gleichzeitig verlagert sich die hyperkonjugative Wechselwirkung auf die beiden energietieferen b_1 -MOs. Der Grund hierfür liegt in der unterschiedlichen Population von p_z - und d_{yz} -AO in σ_{SO_2} ($1b_1$) und σ_{SO_2} ($3b_1$). In beiden MOs sind 85% bzw. 92% der Elektronendichte am Sauerstoff lokalisiert. Die restliche Elektronendichte befindet sich beim σ_{SO_2} ($1b_1$)-MO im p_z -AO des Schwefel und beim σ_{SO_2} ($3b_1$)-MO im d_{yz} -AO des Schwefel. Sind die d-AOs nicht mehr an der Basis beteiligt, kann die Wechsel-

wirkung des $\pi_{C=C} (2b_1)$ -MO nur noch mit dem $\sigma_{SO_2} (1b_1)$ -MO erfolgen.

Das $\pi_{SO_2} (1a_2)$ -MO und das $\pi_{C=C} (2a_2)$ -MO erfüllen die Voraussetzungen zur Spirokonjugation^{48),49)}. Wie bereits beim Thiiren-1-oxid (4) angedeutet, ist es beim Thiiren-1,1-dioxid (5) auf Grund der C_{2v} Symmetrie möglich, die Hyperkonjugation (Mechanismus 2 und 3) durch selektive konjugative Entkopplung von der Spirokonjugation (Mechanismus 4) zu trennen. Die Rechnungen zeigen, daß die Spirokonjugation vernachlässigbar ist gegenüber der Hyperkonjugation. Dies äußert sich nicht nur in den Änderungen der Orbitalenergien, und im Ladungstransfer (Das Verhältnis Ladungstransfer - Ladungsrücktransfer ist ungefähr 10 : 1), sondern auch im spirokonjugativen und hyperkonjugativen Anteil der Konjugationsenergie. Dieser Aspekt wird im Abschnitt 3.1.5. ausführlich diskutiert. Die Änderung der Orbitalenergie des $\pi_{SO_2} (1a_2)$ -MOs bei konjugativer Entkopplung, ist demnach nicht auf Spirokonjugation zurückzuführen. Die Destabilisierung erfolgt auch in gleichem Maße, wenn die Spirokonjugation unterbrochen wird, durch Spirokonjugation sollte dieses MO ohnehin stabilisiert werden. Der Grund ist analog zur Destabilisierung des n_O -MO in der Carbonylverbindung (2) und des n_S -MO in der Thiocarbonylverbindung (3) im Ladungstransfer zu sehen. Im $\pi_{SO_2} (1a_2)$ -MO sind 87 % der Elektronendichte am Sauerstoff lokalisiert. Der Ladungsüberschuß durch den Transfer findet sich ausschließlich am Sauerstoff wieder. Als Folge davon werden die Orbitale destabilisiert, die vorwiegend am Sauerstoff lokalisiert sind. Das unterschiedliche Ausmaß der Destabilisierung des $\pi_{SO_2} (1a_2)$ -MOs im CNDO/S- und ab initio-Verfahren, ist eine Folge unterschiedlicher Ladungstransfers, 0.127 e (CNDO/S) bzw. 0.225 e (ab initio) für die spd-Basis und - 0.001 e (CNDO/S) bzw. 0.078 e (ab initio) für sp-Basis. Analog zu (4) nimmt der Ladungstransfer nur beim Einschluß von d-Orbitalen relevante Beträge an.

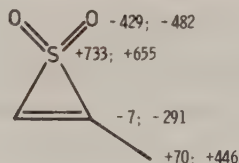
Die Bedeutung der d-AOs äußert sich auch in den Gesamtenergiedifferenzen zwischen den Rechnungen in sp- und spd-Basis. Sie ist hier noch größer als beim Sulfoxid (4), -320.38 kcal/mol (CNDO/S), -289.90 kcal/mol (ab initio). Das Dipolmoment ist überwiegend auf die Polarität der S-O-Bindung zurückzuführen, es wird jedoch durch den Ladungstransfer verstärkt. Die Konjugationsenergie der Sulfongruppe beträgt -33.44 kcal/mol (CNDO/S) und 53.10 kcal/mol (ab initio). Diese Daten sind in Abb. 14 zusammengefaßt. Der Ladungstransfer ist nach spiro-konjugativem und hyperkonjugativem Anteil aufgetrennt. Eine entsprechende Auftrennung der Konjugationsenergie erfolgt im nächsten Abschnitt.

SP-Basis



Dipolmoment	7.71; 5.81	[D]
Δ Dipolmoment	-0.01; 0.78	[D]
Ladungstransfer	1; 78	[$10^{-3}e$]
Hyper.-Lt.	6; 86	[$10^{-3}e$]
Spiro.-Lt.	-7; -8	[$10^{-3}e$]
E_{Kon}	-3.81; 60.67	[kcal/mol]

SPD-Basis



Dipolmoment	5.54; 5.63	[D]
Δ Dipolmoment	0.74; 0.88	[D]
Ladungstransfer	127; 225	[$10^{-3}e$]
Hyper.-Lt.	140; 251	[$10^{-3}e$]
Spiro.-Lt.	-13; -26	[$10^{-3}e$]
E_{Kon}	-33.44; 53.10	[kcal/mol]

$$\Delta E_{SP/SPD} = -320.38; -289.90 \text{ [kcal/mol]}$$

Abb. 14 Gesamtladungsverteilung, Dipolmoment, Ladungstransfer, Konjugationsenergie und d-Stabilisierung von Thiiren-1,1-dioxid (5) berechnet mit dem CNDO/S- bzw. ab initio-Verfahren (vgl. Text).

3.1.5. Konjugationsenergie und "Aromatizität"

Im folgenden werden die Konjugationsenergien der verschiedenen funktionellen Gruppen miteinander verglichen und die Frage der "Aromatizität" der besprochenen Dreiringsysteme diskutiert. Die Begriffe "aromatisch" bzw. "antiaromatisch" werden als Abnahme oder Zunahme der Gesamtenergie eines cyclisch konjugierten Systems definiert, wenn die π -Konjugation geeignet unterbrochen wird. Ein Eingriff in das σ -System erfolgt nicht.

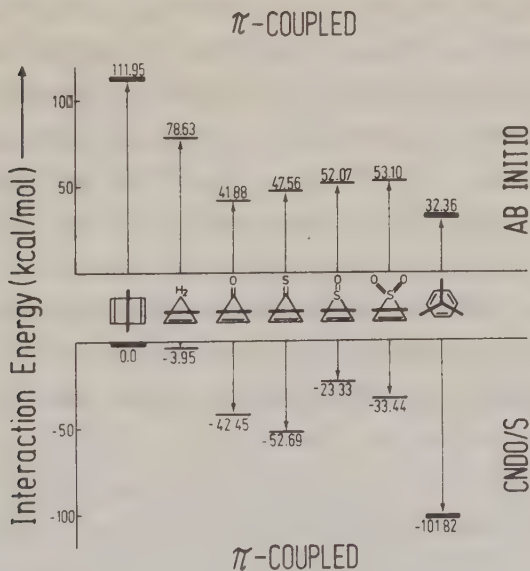
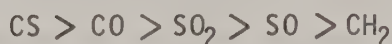


Abb. 15 Mit CNDO/S und ab initio berechnete Konjugationsenergien der Cyclopropenderivate (1) - (5) sowie von Cyclobutadien und Benzol.

In Abb. 15 sind die berechneten Konjugationsenergien der Cyclopropen-derivate zusammengefaßt. Mit aufgenommen in die Energieskala sind zwei Moleküle, die mit den Begriffen "aromatisch" und "antiaromatisch" eng verknüpft sind, Benzol und Cyclobutadien. Der Nullpunkt der Energieskala wurde willkürlich festgelegt. Er entspricht dem Energieniveau der Moleküle bei konjugativer Entkopplung. Die eingetragenen Zahlenwerte entsprechen dann den berechneten Änderungen der Gesamtenergie, wenn die Konjugation zugelassen wird. Die ab initio-Werte (Doppel-Zeta-Basis) sind im oberen Teil der Abbildung und die CNDO/S-Werte im unteren Teil angegeben. Beide Verfahren unterscheiden sich im Vorzeichen der Konjugationsenergie. Bei allen quantenchemischen Verfahren - semiempirisch und ab initio - führt jede konjugative Wechselwirkung zwischen besetzten und virtuellen Orbitalen zu einer Abnahme der Gesamtenergie ($E_{\text{Kon}} < 0$, Stabilisierung des Systems durch Konjugation). Bei der Wechselwirkung besetzter Orbitale resultiert bei semiempirischen Verfahren ohne Berücksichtigung der Überlappung keine Energieänderung ($E_{\text{Kon}} = 0$). Beide Systeme haben gekoppelt und entkoppelt die gleiche Gesamtenergie. Dies ist z.B. im Cyclobutadien, bedingt durch das Fehlen virtueller Orbitale geeigneter Symmetrie, der Fall. Bei ab initio-Verfahren (Berücksichtigung der Überlappung) führen jedoch konjugative Wechselwirkungen zwischen besetzten Orbitalen zu einer Zunahme der Gesamtenergie ($E_{\text{Kon}} > 0$, Destabilisierung des Systems durch Konjugation). Sind an der Wechselwirkung sowohl besetzte als auch virtuelle Orbitale beteiligt, so resultiert bei semiempirischen Verfahren ohne Berücksichtigung der Überlappung immer eine Stabilisierung, bei ab initio-Verfahren können sowohl Stabilisierungen als auch Destabilisierungen auftreten³³). Die semiempirisch und ab initio berechneten Konjugationsenergien sind somit untereinander nicht vergleichbar, auch betragsmäßig nicht, jedoch lassen sich innerhalb einer Methode die verschied-

denen funktionellen Gruppen untereinander hinsichtlich ihrer Tendenz ein "aromatisches" System auszubilden, vergleichen. Bei der CNDO/S-Methode sollte das die Gruppe sein, die eine möglichst negative Konjugationsenergie liefert, beim ab initio-Verfahren die, die zu einer Stabilisierung oder möglichst kleinen Destabilisierung führt. Es ist zu betonen, daß den Absolutwerten keinerlei physikalisch-chemische Bedeutung beigemessen werden darf. Es geht nur um die relative Abstufung zueinander innerhalb einer willkürlich gewählten Skala. Die hier gewählte Energieskala wird von Cyclobutadien als typischem "Antiaromaten" (keine Stabilisierung bei CNDO/S, maximale Destabilisierung bei ab initio) und Benzol als typischem "Aromaten" (maximale Stabilisierung bei CNDO/S und minimale Destabilisierung bei ab initio) begrenzt. Nach beiden Verfahren ist Cyclopropen (1) die am wenigsten "aromatische" der fünf betrachteten Verbindungen. Dies steht in gutem Einklang mit dem geringen π -Ladungstransfer (vgl. Abschnitt 3.1.1.) und der damit wenig ausgeprägten Tendenz zur Ausbildung eines Cyclopropenylum-Systems. Beide Verfahren ergeben die gleiche Reihenfolge für den Ladungstransfer, der bei der Methylengruppe am geringsten, bei der Thiocarbonylgruppe am größten ist (vgl. untenstehende Zusammenstellung des π -Ladungstransfers für die verschiedenen funktionellen Gruppen).

π - Ladungstransfer



CNDO/S	331	230	127	106	10	$[10^{-3} e]$
ab initio	329	240	225	209	60	$[10^{-3} e]$

Nur partielle Übereinstimmung besteht bei der Konjugationsenergie.

Diese ist zwar für die Sulfoxid- und Sulfongruppe durchweg positiver als für Carbonyl- und Thiocarbonylgruppe, jedoch mit unterschiedlicher Rangfolge. Nach CNDO/S ist (3) "aromatischer" als (2) und (4) weniger "aromatisch" als (5). Das ab initio-Verfahren liefert die umgekehrte Sequenz. Obwohl bei (3) der Ladungstransfer größer ist als bei (2), bewirkt die damit verbundene Destabilisierung des $n_Y(b_2)$ -MO ($Y=S,O$) für (3) eine positivere Konjugationsenergie als für (2). Derselbe Mechanismus ist auch für die in beiden Verfahren unterschiedliche Lage der Konjugationsenergie von (4) und (5) auf der Energieskala verantwortlich. Die durch den Ladungstransfer hervorgerufene Destabilisierung des $\pi_{SO_2}(1a_2)$ -MOs in (5), bewirkt eine Zunahme der Konjugationsenergie. Als Konsequenz ergibt sich daraus, daß π -Ladungstransfer und Konjugationsenergie nur dann miteinander korrelierbar sind, wenn der Ladungstransfer keine Energieänderungen nicht an der Wechselwirkung beteiligter Orbitale hervorruft.

Im Zusammenhang mit der Diskussion um die "Aromatizität" von Thiiren-1,1-dioxid (5) spielt die Frage nach Beteiligung und Wirkung der d-AOs eine entscheidende Rolle^{40),46),47)}. Janssen und Mitarbeiter wiesen in ihrer Arbeit, die sich mit den Bindungsverhältnissen in (5) beschäftigte⁴⁷⁾ daraufhin, daß durch die Beteiligung des d_{yz} -AO ein Hückel-System (kein Knoten im Zyklus), andererseits aber, bei Beteiligung des d_{xz} -AO ein Möbius-System (ein Knoten im Zyklus) entstehen würde, was bedeutet, daß die Summe der d-Effekte äußerst schwierig abzuschätzen sei. Die Klassifizierung der d-AOs bezieht sich auf die in dieser Arbeit (vgl. Abb. 13) gewählte Lage des Moleküls im Koordinatensystem. Hückel- und Möbius-System haben einander entgegengerichtete Stabilisierungstendenzen⁵⁰⁾. Mit einfachen störungstheoretischen Überlegungen auf HMO-Basis läßt sich zeigen, daß das Hückel-System bei der Beset-

zung mit 2π Elektronen, das Möbius-System aber bei der Population mit 4π Elektronen seine maximale Stabilisierung erreicht.

Im Abschnitt 3.1.4. wurden die konjugativen Wechselwirkungen der Sulfongruppe in einen hyperkonjugativen und einen spirokonjugativen Anteil zerlegt. Im betrachteten Beispiel (5) ist die Hyperkonjugation (Beteiligung des d_{yz} -AO) der konjugative Mechanismus des Hückel-Systems, Spirokonjugation (Beteiligung des d_{xz} -AO), der des Möbius-Systems. Die einander entgegengesetzt gerichteten Ladungstransfers von Hyper- und Spirokonjugation stimmen mit den unterschiedlichen Stabilisierungstendenzen von Hückel- und Möbius-System überein. Berechnet man die Hyperkonjugationsenergie (Symmetriotyp b_1) und Spirokonjugationsenergie (Symmetriotyp a_2) getrennt, jeweils in sp- und spd-Basis, so ist durch Differenzbildung Betrag und Richtung der d-Wechselwirkung zu ermitteln.

In Abb. 16 sind die Ergebnisse (CNDO/S-Werte im unteren Teil, ab initio-Werte im oberen Teil der Abbildung) zusammengefaßt. Der Nullpunkt der Energieskala entspricht dem Energieniveau des Systems bei vollständiger konjugativer Entkopplung der Sulfongruppe. Links ist die Energieänderung aufgetragen, die eintritt, wenn Hyperkonjugation und Spirokonjugation zugelassen werden (total interaction). In der Mitte ist die Energieänderung der hyperkonjugativen Wechselwirkung angegeben (b_1 - Hückel - interaction) wobei die Spirokonjugation ausgeschaltet wird (a_2 decoupling). Rechts ist die Energieänderung aufgetragen die resultiert, wenn die beiden Teilsysteme nur spirokonjugativ miteinander in Wechselwirkung treten können (a_2 - Möbius - interaction) und die Hyperkonjugation ausgeschaltet wird (b_1 decoupling). Bei diesem Vergleich werden einige Diskrepanzen zwischen semiempirischen

und ab initio-Verfahren deutlich. Nach CNDO/S wird (5) sowohl durch die b_1 -Wechselwirkung (Hyperkonjugation) als auch durch die a_2 -Wechselwirkung (Spirokonjugation) stabilisiert, im ab initio-Verfahren stabilisiert nur die a_2 -Wechselwirkung, die b_1 -Wechselwirkung destabilisiert das System. Die Gründe hierfür wurden bereits ausführlich diskutiert.

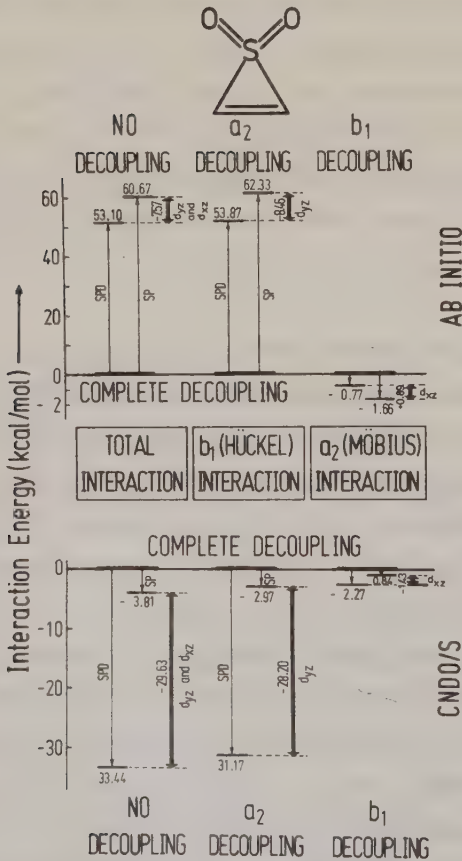


Abb. 16 Gesamtenergieänderungen von Thiiren-1,1-dioxid (5) bei selektiver konjugativer Entkopplung in sp- und spd-Basis berechnet mit dem CNDO/S- bzw. ab initio-Verfahren (vgl. Text)

Der Hauptanteil der Konjugationsenergie ist im CNDO/S-Verfahren auf d-Wechselwirkung zurückzuführen, beide d-AOs liefern negative Beiträge. Umgekehrt ist die Situation bei ab initio, die d-AOs liefern nur einen geringen Beitrag zur Konjugationsenergie, der dann zusätzlich dem in sp-Basis berechneten Energieterm entgegengerichtet ist. Nach ab initio wirkt die Beteiligung des d_{yz} -AO an der Konjugation der Sulfongruppe stabilisierend, die Beteiligung des d_{xz} -AO ist destabilisierend. Die unterschiedlichen Wirkungen der beiden d-AOs können durch einfache störungstheoretische Überlegungen veranschaulicht werden. Die Berücksichtigung von d-AOs in der AO-Basis führt zu einer Stabilisierung aller MOs der Sulfongruppe. Als Folge davon wird in der Basis der MOs einerseits die Energiedifferenz zwischen $\pi_{C=C}$ ($2b_1$) und σ_{SO_2} ($3b_1$) kleiner und damit die Wechselwirkung besser, andererseits die Energiedifferenz zwischen π_{SO_2} ($1a_2$) und $\pi_{C=C}$ ($2a_2$) größer und die Wechselwirkung schlechter. Demnach verstärkt das d_{yz} -AO die Konjugation, das d_{xz} -AO schwächt sie, was sich in einem negativen (d_{yz}) bzw. positiven (d_{xz}) Energiebeitrag ausdrückt. Auf Grund dieser Ergebnisse darf festgestellt werden, daß das "d-Aromatizitäts-Modell"⁴⁷⁾ im Vergleich zu den viel größeren Effekten der Hyperkonjugation nur von untergeordneter Bedeutung ist.

3.1.6. Induktiver Effekt der funktionellen Gruppen

In den vorausgegangenen Abschnitten wurde lediglich der konjugative Einfluß der Substituenten X-Y (Mechanismus 2 - 4) auf das π -System der Dreiringe besprochen, ihre induktive Wirkung (Mechanismus 1) soll nun im Zusammenhang besprochen werden. In Abb. 17 sind die $\pi_{C=C}$ -MO Energien der Verbindungen (1) - (5) für den entkoppelten Fall zusammengestellt. Zusätzlich zu den beiden bislang angewendeten quantenchemischen Verfahren CNDO/S und ab initio, sind auch die mit der

CNDO/2-Methode berechneten Werte mit aufgenommen.

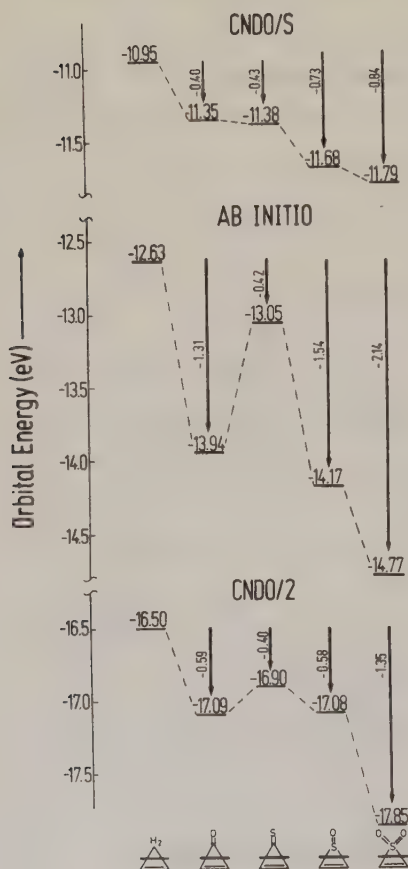
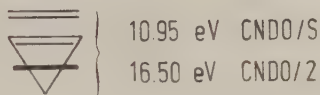


Abb. 17 Berechnung des induktiven Effekts der verschiedenen funktionellen Gruppen in den Verbindungen (1) - (5) auf das $\pi_{C=C}$ -MO nach dem CNDO/S-, ab initio- und CNDO/2-Verfahren.

Die berechneten induktiven Stabilisierungen (Zahlen neben den vertikalen Pfeilen) werden relativ zum konjugativ entkoppelten $\pi_{C=C}$ -MO im Cyclopropan (1) angegeben, wobei der induktive Effekt der Methylengruppe vernachlässigt wird. Diese Annahme erscheint sinnvoll, wenn man die IPs der $\pi(a_2)$ -MOs von Toluol (9.25 eV)⁵¹⁾ und p-Dimethyl-

benzol (9.15 eV)⁵¹⁾ mit dem IP des π (e_{1g}) von Benzol (9.25 eV)¹⁾ vergleicht. Auch die semiempirischen Verfahren bestimmen den induktiven Einfluß der Methylengruppe zu 0.0 eV, wie am Beispiel Äthylen-Cyclopropen (beide 10.95 eV CNDO/S bzw. 16.50 eV CNDO/2 für das $\pi_{C=C-MO}$) bei konjugativer Entkopplung der Methylengruppe gezeigt werden kann.



Die relativ gute Obereinstimmung der bereits vorhandenen experimentellen Daten zum induktiven Effekt der Sulfongruppe ~ -1.2 eV^{45), 52)-54)} und der Carbonylgruppe ~ -0.7 bis -0.8 eV^{21), 36)} (vgl. die Zusammenstellung in Abb. 18) mit den berechneten Werten nach CNDO/2 -1.35 eV für die Sulfongruppe und -0.59 eV für die Carbonylgruppe, läßt dieses Verfahren nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zur Erfassung des induktiven Effekts geeignet erscheinen. Ausgezeichnete Obereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergab sich auch bei den Benzyl- und Allylhalogeniden⁵⁵⁾.

Auf einen besonderen Aspekt in den theoretischen Verfahren sei hingewiesen. Die Cyclopropenderivate (1) - (5) unterscheiden sich grundsätzlich im (C=C)-Doppelbindungsabstand, bei konjugativer Entkopplung der funktionellen Gruppen führt dies automatisch zu unterschiedlichen $\pi_{C=C-MO}$ Energien. Eine Änderung der Bindungslänge von $1.30 \text{ \AA}$ auf $1.34 \text{ \AA}$ destabilisiert das $\pi_{C=C-MO}$ um $0.2-0.3$ eV. Um diesen unerwünschten Effekt auszuschalten, wurden die semiempirischen Berechnungen zur Erfassung des induktiven Effekts der Substituenten mit einem konstanten (C=C)-Doppelbindungsabstand ($1.30 \text{ \AA}$) durchgeführt,

beim ab initio-Verfahren war dies wegen der umfangreichen Rechenzeit nicht möglich.

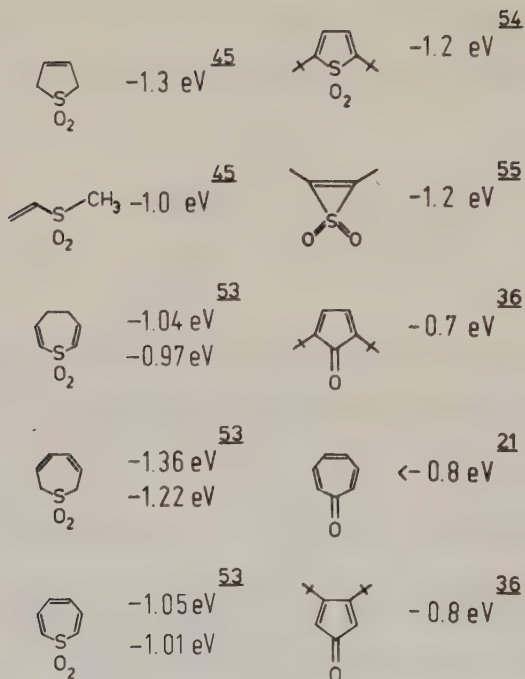


Abb. 18 Gemessene induktive Stabilisierung der $\pi_{C=C}$ -MOs in verschiedenen Sulfon- und Carbonylverbindungen.

Wie die Ergebnisse zeigen, geben alle drei Verfahren, wenn auch mit unterschiedlicher gradueller Abstufung, trendmäßig die gleiche Reihenfolge wieder (Ausnahme Sequenz CO/CS bei CNDO/S)

Quantitativ wird der induktive Einfluß der funktionellen Gruppen von der CNDO/S-Methode unterschätzt vom ab initio-Verfahren übertrieben wiedergegeben. Bislang liegen keine PE-spektroskopischen Daten zum induktiven Effekt der Sulfoxid- und Thiocarbonylgruppe in der Literatur vor. Eigene Ergebnisse werden im experimentellen Teil (Abschnitt 3.2.) besprochen.

3.1.7. Elektronenstruktur und Molekülgeometrie

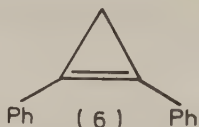
Die Geometrien der diphenylierten Cyclopropenderivate (7) - (10) sind bekannt. Der Bindungsabstand der cyclischen Doppelbindung vergrößert sich von 1.305 Å beim Sulfoxid (9) auf 1.360 Å beim Sulfon (10). Dazwischen liegen mit 1.338 Å die Thiocarbonylverbindung (8) und 1.349 Å die Carbonylverbindung (7). Die Struktur von Diphenylcyclopropen (6) ist nicht bekannt. Um die Reihe zu komplettieren, wurde die Geometrie von (6) mit MINDO/3⁸⁾ unter Verwendung des Davidson-Fletcher-Powell Algorithmus^{56), 57)} optimiert. Ein Vergleich der mit demselben Verfahren optimierten Struktur von Cyclopropen (1) mit der experimentellen Geometrie zeigt, daß die Doppelbindung um 0.017 Å zu lang berechnet wird. Unter der Annahme, daß dieser "Fehler" auch bei der Geometrieoptimierung von (6) auftritt, wird die Bindungslänge der cyclischen Doppelbindung von (6) um den Differenzbetrag zwischen experimenteller und optimierter Bindungslänge im Cyclopropen (1) (0.017 Å) korrigiert. Für (6) wird danach 1.336 Å für die cyclische Doppelbindung vorausgesagt (vgl. Abb. 19). Man kann zunächst vermuten, daß die unterschiedlichen Bindungslängen auf den π -Ladungstransfer zurückzuführen sind. Je größer der π -Ladungstransfer ist, um so stärker wird das $\pi_{C=C}$ -MO depopuliert und die Bindung geschwächt, der Bindungsabstand sollte sich vergrößern.

MINDO/3-Modellrechnungen an (1), (2) und (3) mit und ohne konjugativer Entkopplung der funktionellen Gruppe bei voller Geometrieoptimierung scheinen in die gleiche Richtung zu weisen.



(1)

1.317 Å
berechnet
1.300 Å
experimentell



(6)

1.353 Å
berechnet
1.336 Å
"experimentell"

Abb. 19 Vergleich experimenteller und MINDO/3 optimierter Bindungslängen von Cyclopropen (1), 2,3-Diphenylcyclopropen (6), Cyclopropanon (15) und Cyclopropanthion (16).



(15)

1.520 Å
berechnet
1.575 Å
experimentell

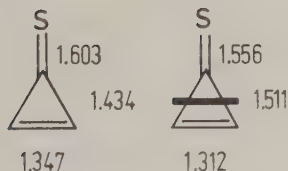
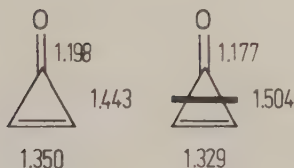
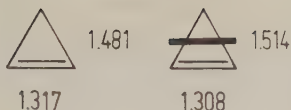


(16)

1.500 Å
berechnet
1.555 Å
"experimentell"

Sie zeigen, daß die (C=C)-Doppelbindung empfindlich auf den π -Ladungstransfer reagiert (siehe Abb. 20). Die Thiocarbonylverbindung (3) mit dem größten Ladungstransfer erfährt die stärkste Bindungsaufweitung, wenn die Konjugation eingeschaltet wird. Bei der Carbonylverbindung (2) ist sie dem geringeren Ladungstransfer entsprechend reduziert und nur noch minimal bei Cyclopropen (1). Es sei angemerkt, daß der mit MINDO/3 berechnete Ladungstransfer ausgezeichnet mit den CNDO/S- bzw. ab initio-Werten übereinstimmt.

Abb. 20 MINDO/3 optimierte Geometrien von Cyclopropen (1), Cyclopropenon (2) und Cyclopropen-thion (3) mit/ohne konjugativer Entkopplung.



Nach diesen Überlegungen sollte der Bindungsabstand der cyclischen Doppelbindung in den Verbindungen (6) - (10) mit dem berechneten Ladungstransfer der unsubstituierten Grundkörper (1) - (5) korrelierbar sein. Dies ist nicht der Fall. In Abb. 21 sind (6) - (10) nach zunehmender Bindungslänge (A) und (1) - (5) nach steigendem π -Ladungstransfer (B) geordnet. Beide Reihen entsprechen nicht einander. Der Grund liegt darin, daß das σ -System bei den bisherigen Überlegungen völlig unberücksichtigt blieb. Die starken Änderungen der zur funktionellen Gruppe transannularen σ_{C-C} -Bindung in den gesättigten

Cyclopropanderivaten (14) - (18) zeigen, daß dies nicht zulässig ist.

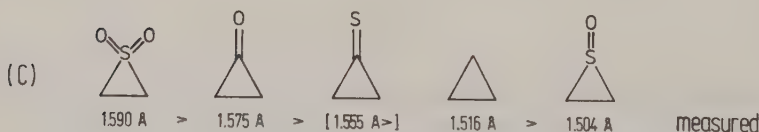
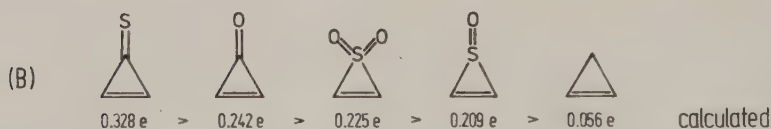
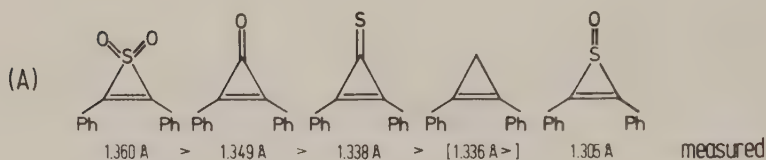
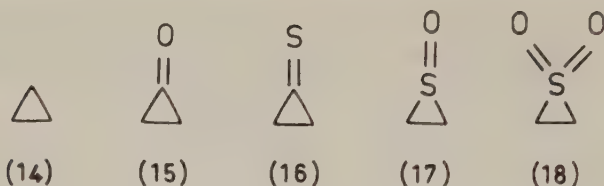


Abb. 21 Bindungslängen der cyclischen Doppelbindungen in den Diphenylcyclopropanderivaten (6) - (10) (A), π -Ladungstransfer in den unsubstituierten Grundkörpern (1) - (5) (B) und Bindungslängen der zur funktionellen Gruppe transannularen σ_{C-C} -Bindung in den gesättigten Verbindungen (14) - (18) (C)

Die σ_{C-C} -Bindungslänge 1.514 Å bei Cyclopropan (14)⁵⁸⁾, 1.575 Å Cyclopropanon (15)⁵⁹⁾, 1.555 Å Cyclopropanthion (16), 1.504 Å Thiiran-1-oxid (17)⁶⁰⁾ und 1.590 Å Thiiran-1,1-dioxid (18)⁶¹⁾ zeigt eine stärkere Abhängigkeit von der funktionellen Gruppe als die $\pi_{C=C}$ -Bindungslänge in den ungesättigten Verbindungen (1) - (5). Cyclopropanthion (16) ist nicht bekannt. Seine "experimentelle" σ_{C-C} -Bindungslänge wurde analog zu (6) durch MINDO/3-Optimierung und Vergleich mit Cyclopropanon (16) ermittelt (vgl. Abb. 19).

Die Reihenfolge der gesättigten Verbindungen (14) - (18) (C) in Abb.21, die nach steigender σ_{C-C} -Bindungslänge geordnet ist, stimmt völlig mit der Reihenfolge der ungesättigten Verbindungen (A) in Abb 21 überein. Mit anderen Worten, der Einfluß der funktionellen Gruppen auf das σ -System⁶²⁾ ist dominant gegenüber ihrem Einfluß auf das π -System. Der σ -Effekt determiniert damit auch bei den ungesättigten Verbindungen die Bindungslänge. Der zunächst vermutete und auch zweifellos vorhandene π -Effekt, ist dem σ -Effekt überlagert. Er modifiziert die Abstufungen, führt jedoch zu keiner Änderung in der Molekülreihenfolge.

3.2. Experimentelle Befunde

Im folgenden Abschnitt wird die PE-Spektroskopie eingesetzt, um die theoretischen Voraussagen der konjugativen und induktiven Wirkungen der verschiedenen funktionellen Gruppen in den Dreiringen zu überprüfen.

3.2.1. PE-Spektren von 2-Methylthiiren-1,1-dioxid, 2,3-Dimethylthiiren-1,1-dioxid und cis-2,3-Dimethylthiiran-1,1-dioxid

Abb.22 zeigt die PE-Spektren von 2-Methylthiiren-1,1-dioxid (11), 2,3-Dimethylthiiren-1,1-dioxid (12) und cis-2,3-Dimethylthiiran-1,1-dioxid (19). Die Spektren der Thiirenderivate (11) und (12) enthalten zwei Signale mit den relativen Intensitäten 2:3, das Spektrum des Thiiranderivats (19) zeigt ebenfalls zwei Signale, jedoch im Intensitätsverhältnis 1.3:2. Aus den gemessenen relativen Intensitäten und der Struktur der Signale von (11) und (12) folgt, daß sie aus zwei (① und ②) bzw. aus drei (③ - ⑤) Banden bestehen. Die beiden Signale im Spektrum von (19) setzen sich aus einer (①) bzw. drei (② - ④) Banden zusammen.

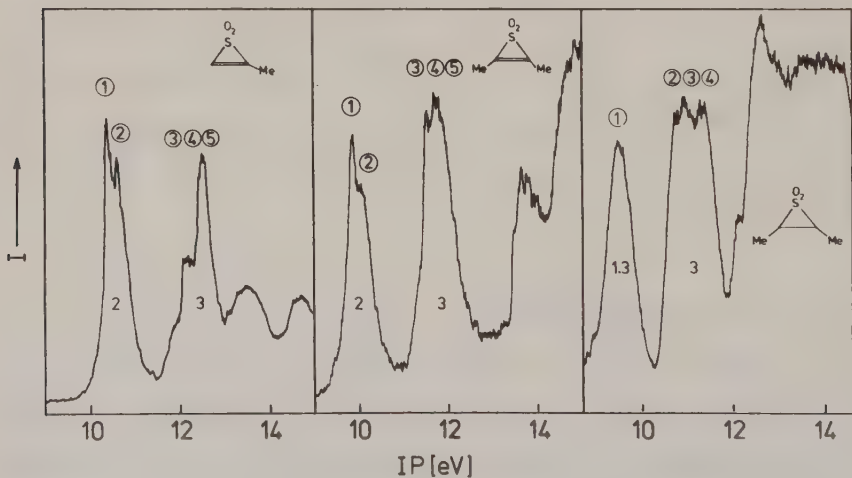


Abb. 22 PE-Spektren von 2-Methylthiiren-1,1-dioxid (11), 2,3-Dimethylthiiren-1,1-dioxid (12) und cis-2,3-Dimethylthiiran-1,1-dioxid (19)

Aus Erfahrung mit der Interpretation von PE-Spektren anderer Sulfone, nämlich Dimethylsulfon⁴⁵⁾, Methylvinylsulfon⁴⁵⁾, Divinylsulfon⁴⁵⁾ und Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid⁵³⁾, sowie dem Vergleich der experimentellen und berechneten Korrelationsdiagramme in Abb.23, erscheint die im Korrelationsdiagramm in Abb.23 getroffene Zuordnung beider Bandengruppen (jede Bandengruppe entspricht einem Signal im Spektrum von (11),(12) und (19)) gerechtfertigt.

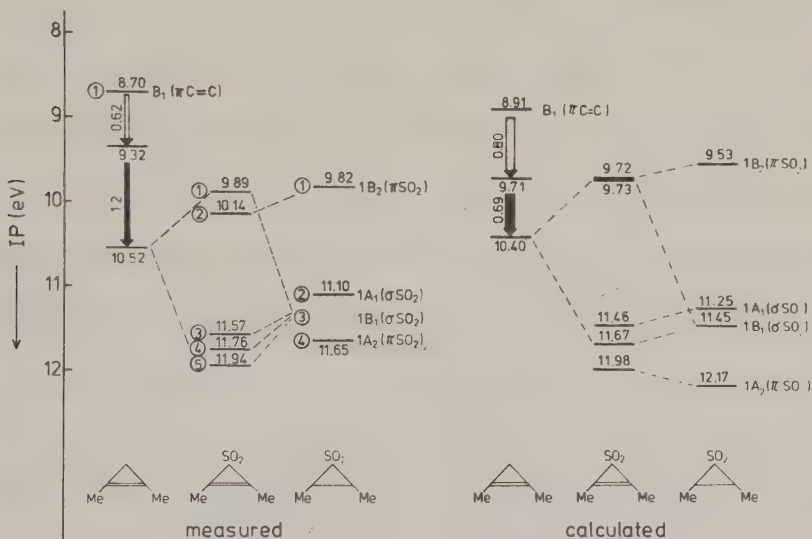
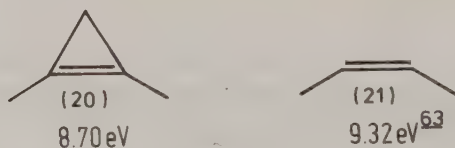


Abb. 23 Experimentelles und berechnetes Korrelationsdiagramm für die obersten besetzten MOs in 2,3-Dimethylthiiren-1,1-dioxid (12), cis-2,3-Dimethylthiiran-1,1-dioxid (19) und 1,2-Dimethylcyclopropen (20) (vgl. Text)

Die gemessenen und berechneten Orbitalenergien von (12) und (19) stimmen ausgezeichnet überein. Die getroffene Zuordnung der Banden

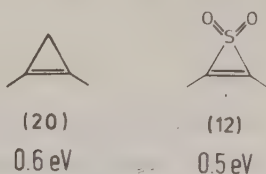
① und ② im Spektrum von (12) zum $\pi_{C=C} (b_1)$ -MO und $\pi_{SO_2} (1b_2)$ -MO ist auf experimentellen Befunden gegründet, wonach die sp^2 -Zentren der (C=C)-Doppelbindung das $\pi_{SO_2} (1b_2)$ -MO induktiv um 0.2 - 0.3 eV stabilisieren⁴⁵⁾. Es muß jedoch betont werden, daß die exakte Zuordnung des $\pi_{C=C} (b_1)$ -MO und des $\pi_{SO_2} (1b_2)$ -MO (Bande ① und ②) auf der einen Seite, und der MOs $\sigma_{SO_2} (1a_1)$, $\sigma_{SO_2} (1b_1)$ und $\pi_{SO_2} (1a_2)$ (Bande ③ - ⑤) auf der anderen Seite, aus dem Experiment nicht getroffen werden kann. Die MOs beider Gruppen von Orbitalen und damit auch die Banden beider Signale, liegen zu dicht beieinander. Jedoch sind die folgenden Überlegungen zum experimentellen Nachweis konjugativer und induktiver Effekte in (12) unabhängig von einer exakten Zuordnung.

Die Energie des $\pi_{C=C} (b_1)$ -Basis MO wird aus experimentellen Daten wie folgt gewonnen. MINDO/2 und CNDO/S-Modellrechnungen an 1,2-Dimethylcyclopropen (20) mit und ohne konjugativer Entkopplung der CH_2 -Gruppe und an cis-1,2-Dimethyläthylen (21) haben gezeigt, daß die beobachtete Energiedifferenz (0.62 eV) zwischen den beiden π -MOs dem hyperkonjugativen Einfluß der CH_2 -Gruppe zugeschrieben werden muß. Die IPs beider Verbindungen sind unten angegeben.



Die berechnete Energiedifferenz zwischen den $\sigma_{C=C}$ -MOs von (20) und (21) beträgt 0.80 eV, wobei in diesem Wert der Einfluß der unterschiedlichen Bindungslängen von (12) und (20) berücksichtigt wurde. Unter

Berücksichtigung dieser Daten wird der hyperkonjugative Effekt der CH_2 -Gruppe ($\Rightarrow$) auf das $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ (b_1)-MO mit 0.80 eV (berechnet) und 0.62 eV (experimentell) angesetzt. Wie bereits im Abschnitt 3.1.6. erwähnt, ist der induktive Effekt ($\Rightarrow$) der Sulfon-Gruppe auf ein $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ -MO aus anderen Arbeiten ^{(45), (52), (53)} bekannt, er beträgt ungefähr 1.2 eV. Dieser Wert ist nahezu unabhängig von der Art des π -MO. (vgl. Abb. 18) Auf diese Weise ergibt sich die Energie des $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ -Basis-MO zu -10.52 eV. Wie aus dem theoretischen Teil von Abb. 23 hervorgeht, gelangt man rechnerisch zu einem ganz ähnlichen Wert -10.40 eV, auch wenn der induktive Anteil ($\Rightarrow$ 0.69 eV) unterschätzt und der hyperkonjugative Anteil ($\Rightarrow$ 0.80 eV) etwas überschätzt werden. Berücksichtigt man diese Ergebnisse, so kann die hyperkonjugative $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ (b_1)/ σ_{SO_2} ($1b_1$)-Wechselwirkung aus dem Korrelationsdiagramm abgelesen werden. Sie beträgt ungefähr 0.5 eV und liegt damit in derselben Größenordnung wie die hyperkonjugative Wechselwirkung der CH_2 -Gruppe im 1,2-Dimethylcycloprophen (siehe unten).



Das PE-Spektrum der Monomethylverbindung (11) ist seinem dimethylsubstituierten Analogon (12) sehr ähnlich. Es besteht ebenfalls aus zwei Signalen zu zwei bzw. drei Banden. Jedoch sind alle Banden im Spektrum von (12) gegenüber den entsprechenden Banden im Spektrum von (11) zu niedrigeren Ionisierungspotentialen verschoben. Dieser Trend läßt sich durch CNDO/S-Berechnungen reproduzieren.

(Siehe Abb. 24)

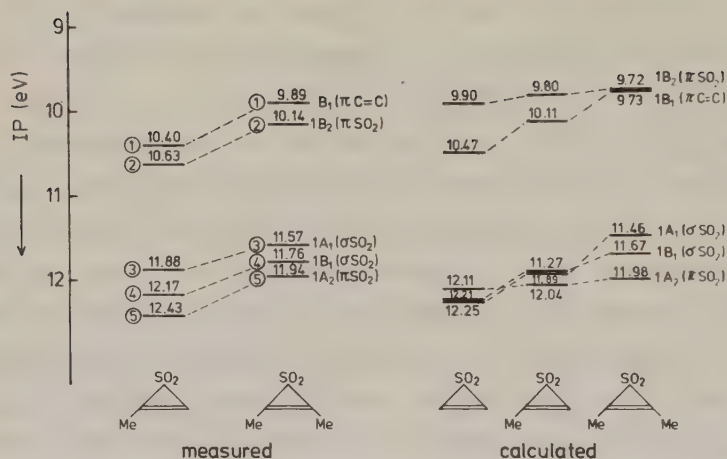


Abb. 24 Experimentelles und berechnetes Korrelationsdiagramm für die obersten besetzten MOs in Thiiren-1,1-dioxid (5) (nur berechnet), 2-Methylthiiren-1,1-dioxid (11) und 2,3-Dimethylthiiren-1,1-dioxid (12)

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Methylsubstituenten in (11) und (12) alle "beobachtbaren" MOs beeinflussen, was bedeutet, daß die MOs der Sulfongruppe (Abb. 13) über das ganze Molekülgerüst im Thiiren-1,1-dioxid delokalisiert sind.

3.2.2. Die PE-Spektren 2,3-diphenylierter Cyclopropenderivate und von cis-Stilben

Abb.25 gibt die PE-Spektren von 1,2-Diphenylcyclopropen (6), 2,3-Diphenylcyclopropenon (7), 2,3-Diphenylcyclopropenthion (8), 2,3-Diphenylthiiren-1-oxid sowie von cis-Stilben (22) wieder.

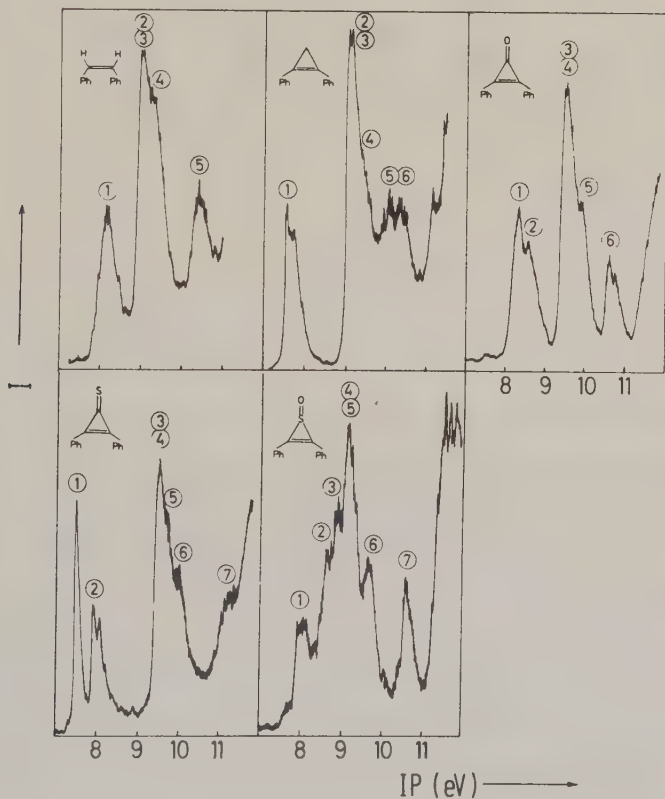
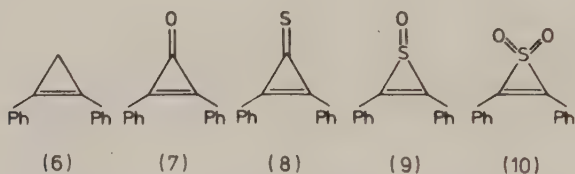


Abb. 25 PE-Spektren der 2,3-diphenylierten Cyclopropenderivate (6) - (9) und von cis-Stilben (22)

Von 2,3-Diphenylthiiren-1,1-dioxid (10) konnte kein Spektrum erhalten werden, da sich die Verbindung nicht unzersetzt in die Gasphase überführen ließ. Das PE-Spektrum zeigte quantitativ Diphenylacetylen. Auch bei massenspektroskopischen Untersuchungen an (10) wurde die gleiche Beobachtung gemacht, es wurde kein Molekülionenpeak gefunden⁶⁴⁾.



(22)

Die PE-Spektren zeigen mehr oder weniger ausgeprägt, mit entsprechender Modifikation durch die funktionellen Gruppen, die Bandenstruktur von cis-Stilben (22). Die für die Verbindung (6) - (9) vorgeschlagene Orbitalreihenfolge ist dem Korrelationsdiagramm in Abb.26 zu entnehmen. Die Sequenz des bereits früher PE-spektroskopisch untersuchten cis-Stilbens (22)⁶⁵⁾ (C_2 -Symmetrie) sowie die eines hypothetischen planaren cis-Stilbens (C_{2v} -Symmetrie) (wird weiter unten erläutert), sind zum Vergleich mit aufgeführt. Den IPs von (22) liegen jedoch eigene Messungen zugrunde, die ausgezeichnet mit den Literaturwerten⁶⁵⁾ übereinstimmen.

Die Zuordnung stützt sich einerseits auf die Orbitalsequenz der Referenzverbindung (22) und störungstheoretische Überlegungen, die

MEASURED

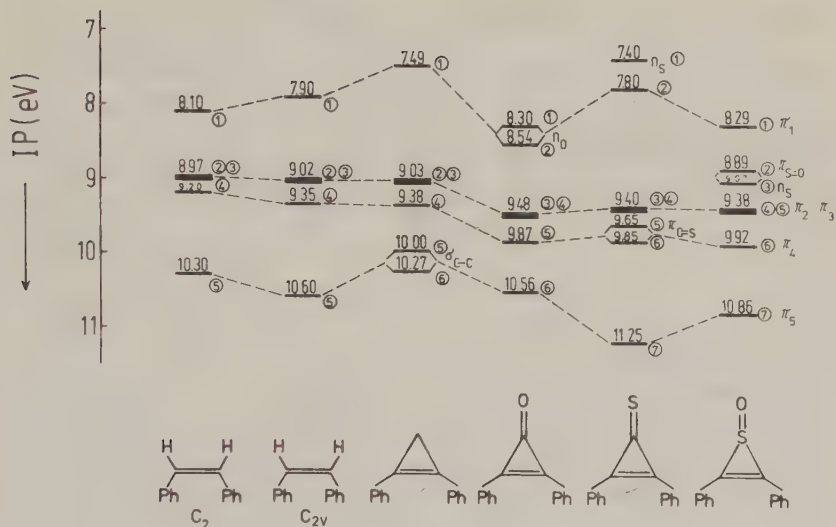


Abb. 26 Korrelationsdiagramm zu den PE-Spektren der 2,3-Diphenylcyclopropenderivate (6) - (9) und cis-Stilben (verdrillt C_2) (22), sowie für die π -MOs eines hypothetischen (planar C_{2v}) cis-Stilben (vgl. Text)

bereits im theoretischen Teil (vgl. Abschnitt 3.1.) ausgeführt werden, zum anderen auf den Vergleich nach der CNDO/S-Methode berechneten Orbitalenergien, die im Korrelationsdiagramm in **Abb. 27** zusammengestellt sind. Der Vollständigkeit halber ist hier (10) mit aufgenommen.

Den Berechnungen liegen die geometrischen Daten von (7)²⁴), (8)²⁵), (9)²⁶) und (10)²⁶) zugrunde. Für (6) wurde die MINDO/3 optimierte

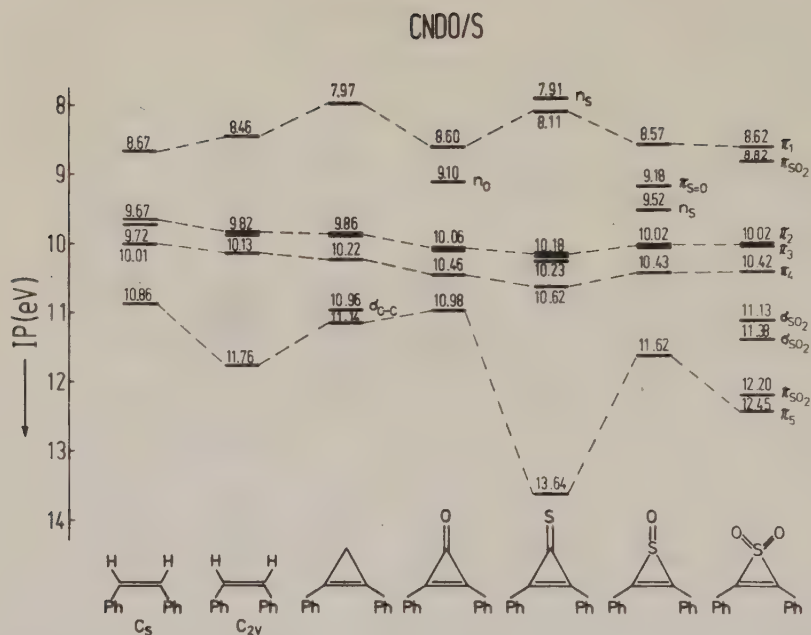
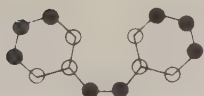


Abb. 27 Berechnetes Korrelationsdiagramm für die obersten besetzten MOs in den 2,3-Diphenylcyclopropenderivaten (6) - (9), sowie für die π -MOs in verdrehtem (C_2) und planarem (C_{2v}) cis-Stilben (22)

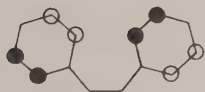
Struktur aus Abschnitt 3.1.7. verwendet. Elektronenbeugungsaufnahmen von cis-Stilben (22)⁶⁶⁾ haben gezeigt, daß dieses Molekül in der Gasphase nicht planar ist. Seine Phenylreste sind propellerförmig um 43.2° gegenüber dem Äthylenteil verdreht. Da die Phenylringe in den Verbindungen (6) - (10) in der Molekülebene liegen, wurde (22) sowohl mit experimenteller Geometrie⁶⁶⁾ (C_2), als auch planar (C_{2v}) berechnet, um die Auswirkung der Verdrehung auf die MO-Energien abzuschätzen. (Zur Konsequenz für die Ionisierungspotentiale siehe weiter unten)

Das PE-Spektrum von (22) in Abb.25 zeigt vor Beginn des σ -Kontinuums drei Signale mit dem korrigierten Intensitätsverhältnis 1.05 : 3 : 0.97. Diesen fünf Ionisationen ①-⑤ werden π -MOs $\pi_1 - \pi_5$ zugeordnet, die sich durch symmetriegerechte Linearkombination aus den entsprechenden Äthylen- und Benzol- π -MOs zusammensetzen lassen (Zur Darstellung dieser MOs im planaren Fall siehe Abb.28). Die MOs π_1 und π_5 gehören zum Symmetrietyp b_1 mit relativ großen Koeffizienten an C_1 und C_2 , die MOs $\pi_2(a_2)$ und $\pi_3(b_1)$ sind nahezu energiegelich und als "trough space" antibindende bzw. bindende



b_1, π_1

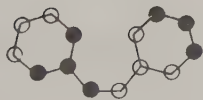
Abb. 28 Darstellung der obersten fünf besetzten π -MOs in planarem (C_{2v}) cis-Stilben (22)



a_2, π_2



b_1, π_3



a_2, π_4



b_1, π_5

Linearkombination der π ("a₂")-MOs substituierter Benzole aufzufassen. Das $\pi_4(a_2)$ -MO, dessen Ionisation als Schulter im zweiten Signal auftritt, kann als bindende Linearkombination der Phenyl- $\pi(b_1)$ -MOs mit dem Äthylen- π -MO betrachtet werden.

Um quantitative Aussagen zu induktiven und konjugativen Einflüssen der funktionellen Gruppen auf das π -System des Kohlenstoffgerüsts machen zu können, sind zunächst die MO-Energien und damit die IPs für ein hypothetisches "planares" (C_{2v}) cis-Stilben abzuschätzen. Wie an Hand der MO-Darstellungen von (22) in Abb.28 leicht zu erkennen ist, sollte das $\pi_1(b_1)$ -MO bei der Planarisierung destabilisiert werden, da die antibindende Wechselwirkung zwischen C_1 und C_9 bzw. C_2 und C_3 zunimmt. Umgekehrt werden das $\pi_4(a_2)$ -MO und das $\pi_5(b_1)$ -MO stabilisiert, da die bindende Wechselwirkung wächst. Modellrechnungen mit MINDO/3⁸⁾, CNDO/S¹¹⁾ und NDDO⁶⁷⁾ für die planare und die verdrehte Konformation bestätigen diese Überlegungen. Es resultieren 0.2 eV Destabilisierung für das $\pi_1(b_1)$ -MO und 0.15 eV bzw. 0.3 eV Stabilisierung für das $\pi_4(a_2)$ -MO und das $\pi_5(b_1)$ -MO. Auch die beiden nahezu energiegleichen $\pi_2(a_2)$ - und $\pi_3(b_1)$ -MOs, werden beim Übergang in die planare Konformation geringfügig (0.05 - 0.1 eV) stabilisiert. Außerdem tauschen diese beiden MOs hierbei ihre Sequenz, da die in der planaren Konformation (C_{2v}) "through space" bindende Kombination, in der verdrehten Konformation (C_2) zur "through space" antibindenden Linearkombination wird. Dies bleibt jedoch für die weitere Interpretation der PE-Spektren von (6) - (9) ohne Bedeutung. Alle drei verwendeten Verfahren stimmen in der quantitativen Bewertung dieser Konformationseffekte sehr gut überein (Ausnahme: Stabilisierung des $\pi_5(b_1)$ -MOs bei CNDO/S). Die gemessenen IP-Werte (C_2) für die $\pi_{C=C}$ -MOs $\pi_1 - \pi_5$ werden um die berechneten Konformationseffekte korri-

giert. Die so korrigierten IPs (C_{2v}) sind in Abb. 26 mit eingetragen. Diese Werte werden bei den nachfolgenden Überlegungen als π -Basis-MOs verwendet.

1,2-Diphenylcyclopropen (6) besitzt weder nichtbindende Elektronenpaare noch energiereiche σ -Bindungen in der funktionellen Gruppe. Im Vergleich mit cis-Stilben (22) sind daher für das PE-Spektrum von (6) keine zusätzlichen Banden zu erwarten. Aus Symmetriegründen kann die Methylengruppe konjugativ nur mit den drei $\pi(b_1)$ -MOs in Wechselwirkung treten. Eine Analyse der SCF-Rechnung zeigt, daß die Kopplung ausschließlich mit π_1 und π_5 erfolgt, da diese MOs große Koeffizienten an den cyclischen C-Atomen C_1 und C_2 aufweisen. Das π_3 -MO hat an diesen Zentren kleine Koeffizienten (< 0.05). Die $\pi(b_1)$ -MOs π_1 und π_5 sollten demnach hyperkonjugativ destabilisiert werden, das $\pi_3(b_1)$ -MO und die beiden $\pi(a_2)$ -MOs energetisch unverändert liegen bleiben. Das PE-Spektrum und das daraus abgeleitete Korrelationsdiagramm bestätigen diese Überlegungen. Das $\pi_1(b_1)$ -MO wird um 0.4 eV destabilisiert und damit zum energiereichsten π -MO in der betrachteten Reihe überhaupt. Dies ist nicht nur auf die hyperkonjugative Wechselwirkung der CH_2 -Gruppe zurückzuführen, die nur schwache Kopplung mit dem $\sigma_{CH_2}^\star$ -MO trägt wohl auch dazu bei. Dieses Resultat steht in gutem Einklang mit den theoretischen Ergebnissen aus Abschnitt 3.1.1., wo der geringe Ladungstransfer in (1) mit der entsprechenden schwachen Kopplung begründet wurde. Die hier gefundene hyperkonjugative $\pi_1(b_1)/\sigma_{CH_2}^\star(b_1)$ Wechselwirkung von 0.4 eV ist etwas kleiner als die in (20) mit 0.6 eV (vgl. Abschnitt 3.2.1.), was durch die große Energiedifferenz der Basis-MOs bedingt ist.

In dem Bereich wo die Ionisation des $\pi_5(b_1)$ -MOs zu erwarten ist, tritt im PE-Spektrum von (6) eine zusätzliche Bande auf, die einem σ_{C-C} -MO (überwiegend im Ring lokalisiert) zugeordnet werden muß. Das erste σ_{C-C} -MO innerhalb der betrachteten Reihe ist nur in (6) so energiereich, da die funktionellen Gruppen CO, CS, und SO, nicht aber die CH_2 -Gruppe, Orbitale geeigneter Symmetrie besitzen, die dieses $\sigma_{C-C}(b_2)$ -MO konjugativ stabilisieren können (vgl. die Darstellung

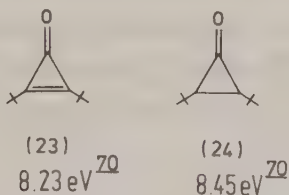


$\sigma_{C-C}(b_2)$

dieses MO). Zum Vergleich seien die ersten σ -MOs von Cyclopropen (1) ($\sigma_1(b_2)$ 10.89 eV²⁷⁾) und Cyclopropenon (2) ($\sigma_1(a_1)$ 13.63 eV³²⁾) angeführt, wobei der PE-spektroskopische Nachweis auf diesen Vergleich beschränkt bleiben muß, da die unsubstituierten Verbindungen (3) und (4) nicht bekannt sind. Eine Entscheidung über die Orbitalsequenz $\sigma_1(b_2)/\pi_5(b_1)$ oder umgekehrt kann experimentell nicht getroffen werden. Nach CNDO/S-Berechnungen liegt das σ -MO über dem π -MO. Störungstheoretische Argumente, wonach die hyperkonjugative Wechselwirkung $\pi_5(b_1)/\sigma_{CH_2}(b_1)$ größer sein sollte als $\pi_1(b_1)/\sigma_{CH_2}(b_1)$, sprechen für die umgekehrte Zuordnung.

Im PE-Spektrum von 2,3-Diphenylcyclopropenon (7) ist eine zusätzliche Bande, die der Ionisation des $n_O(b_2)$ -MOs entspricht, im ersten Signal zu erkennen, dies geht sowohl aus der Struktur des Spektrums als auch aus dem korrigierten Intensitätsverhältnis 2.09 : 3 : 0.98 hervor. Bande ① (8.30 eV) und ② (8.54 eV) sind dem $\pi_1(b_1)$ -MO und dem

$n_0(b_2)$ -MO zuzuordnen, experimentell kann jedoch keine exakte Zuordnung getroffen werden. Nach CNDO/S liegt das $\pi_1(b_1)$ -MO über dem $n_0(b_2)$ -MO. CI-Rechnungen zur Abschätzung von Koopmans' Defekten (vgl. Abschnitt 2.2.) zeigen, daß das n_0 -MO wesentlich stärker relaxiert als das π_1 -MO. Die Sequenz der Ionenzustände könnte demnach durchaus umgekehrt zu den "closed-shell" MO-Zuständen sein. Auch die weiter unten folgenden Überlegungen zur Lage des $\pi_1(b_1)$ -MO sprechen für die zur SCF-Rechnung umgekehrte Zuordnung. Unabhängig von der exakten Lokalisierung bedeuten Werte um 8.30 eV drastische Destabilisierungen gegenüber n_0 -MOs in aliphatischen Ketonen (z.B. Aceton 9.71 eV⁶⁸) und Methyl-tert-butylketon 9.21 eV⁶⁹). Dies ist einerseits die Folge einer starken Kopplung mit dem σ -System⁷⁰), andererseits auf den Ladungsüberschuß am Sauerstoff zurückzuführen. Die IPs der $n_0(b_2)$ -MOs von 2,3-Di-tert-butylcyclopropenon (23) 8.23 eV⁷⁰) und trans-2,3-Di-tert-butylcyclopropanon (24) 8.45 eV⁷⁰) stimmen ausgezeichnet mit dem hier gefundenen Wert überein.



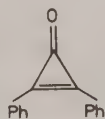
Durch Wechselwirkung mit dem $\pi_{C=O}$ -MO, das energetisch wesentlich tiefer liegt (z.B. Aceton 12.62 eV⁶⁸) sollten die beiden $\pi(b_1)$ -MOs π_1 und π_5 destabilisiert werden (Mechanismus 2) gegenläufig zum induktiven Effekt (Mechanismus 1). Zusätzlich sollte das $\pi_1(b_1)$ -MO durch Kopplung mit $\pi_{C=O}$ (Mechanismus 3) stabilisiert werden. Das PESpektrum zeigt, daß die stabilisierenden Einflüsse (Summe von 1 und 3) überwiegen.

Aus Symmetriegründen können die $\pi(a_2)$ -MOs nur induktiv stabilisiert werden. Ihre Energieänderung wäre demnach ein Maß für den induktiven Effekt. Modellrechnungen mit CNDO/2⁹⁾, CNDO/S¹¹⁾, MINDO/3⁸⁾ und NDDO⁶⁷⁾ an (6) und (7) mit und ohne konjugativ entkoppelter funktioneller Gruppe zeigen, daß die π -MOs $\pi_1 - \pi_5$ in unterschiedlichem Maß induktiv gestört werden. Alle Verfahren stimmen darin überein, daß die MOs π_1 und π_5 am stärksten stabilisiert werden. Für das π_4 -MO beträgt die Stabilisierung ungefähr 70% dieses Wertes. Für die MOs π_2 und π_3 reduziert sie sich auf ungefähr 60%. Diese prozentuale Abstufung der induktiven Stabilisierung der π -MOs $\pi_1 - \pi_5$ ist für alle funktionellen Gruppen gleich. Berücksichtigt man diese Werte bei den experimentellen Stabilisierungen der MOs $\pi_2 - \pi_4$, so gelangt man zu einem induktiven Effekt der Carbonylgruppe für das $\pi_1(b_1)$ -MO und das $\pi_5(b_1)$ -MO von -0.75 eV. Dieser Wert stimmt ausgezeichnet mit experimentellen Resultaten an substituierten Cyclopentadienonen³⁶⁾ und am Tropon²¹⁾ überein. Mit dieser induktiven Stabilisierung läßt sich die Summe der konjugativen Effekte (2 und 3) am $\pi_1(b_1)$ -MO abschätzen, sie beträgt zwischen 0.1 eV und 0.35 eV, je nach dem welche Bande (1) oder (2) dem $\pi_1(b_1)$ -MO zugeordnet wird. Auch dieser Wert liegt im Rahmen dessen, was an anderen Cyclopropenon-systemen gefunden wurde⁷⁰⁾.



(2)

0.4 eV⁷⁰⁾



(7)

0.1-0.35 eV



(23)

0.0 eV⁷⁰⁾

Das PE-Spektrum von 2,3-Diphenylcyclopropenthion (8) zeigt gegenüber

(7) drei wesentliche Modifikationen. Es enthält drei Signale im korrigierten Intensitätsverhältnis 1 : 1.02 : 4.05, eine vierte Bande ist als Flanke im Anstieg des σ -Kontinuums deutlich zu erkennen. Eine unmittelbare Ähnlichkeit mit dem cis-Stilben Spektrum scheint zunächst nicht gegeben.

Da das $\pi_{C=S}$ -MO wesentlich energiereicher ist als $\pi_{C=O}$ -MO (z.V. Aceton 12.62 eV⁶⁸⁾ und Thioacetone 10.46 eV⁷¹⁾), ist für das PE-Spektrum von (8) gegenüber (7) eine zusätzliche Bande vor den σ -Ionisationen zu erwarten. Wie aus dem Intensitätsverhältnis hervorgeht, bildet die Bande der Ionisation des $\pi_{C=S}$ -MO zusammen mit den Banden der π -MOs $\pi_2 - \pi_4$ das dritte Signal.

Auch das $n_S(b_2)$ -MO ist verglichen mit dem $n_O(b_2)$ -MO beträchtlich energiereicher (z.V. Aceton 9.72 eV⁶⁸⁾ und Thioacetone 8.60 eV⁷¹⁾) und innerhalb der Thiocarbonylreihe instabiler als entsprechende $n_S(b_2)$ -MOs aliphatischer Thioketone. Analog zum Sauerstoff ist dies einerseits die Folge einer starken Kopplung mit dem σ -System des Dreirings, andererseits durch die negative Überschußladung durch den Ladungstransfer verursacht.

Im Gegensatz zu (7) kann in (8) für die ersten beiden Banden eine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Bande ① entsteht durch Ionisation des $n_S(b_2)$ -MOs, sie weist die typische Bandenform einer n_S -"-lone-pair"-Ionisation auf. Bande ② entspricht dem $\pi_1(b_1)$ -MO (Schwingungsfeinstruktur: 1291 cm⁻¹, (C=C)-Schwingung im Molekülgrundzustand: 1785 cm⁻¹⁷²⁾). Eine Entscheidung über die Sequenz $\pi_{C=S}$ -MO und $\pi_4(a_2)$ -MO kann experimentell nicht erfolgen. Aus diesem Grund ist der induktive Effekt der Thiocarbonylgruppe nur aus den

Stabilisierungen der MOs π_2 und π_3 zu ermitteln. Unter Berücksichtigung, daß diese beiden MOs induktiv nicht so stark stabilisiert werden wie die MOs π_1 und π_5 (vgl. den entsprechenden Abschnitt bei der Diskussion des PE-Spektrums von (7)), läßt sich der induktive Effekt zu -0.6 eV auf das $\pi_1(b_1)$ -MO und das $\pi_5(b_1)$ -MO abschätzen. Mit diesem Wert erhält man für die Summe der konjugativen Effekte (2 und 3) für das $\pi_1(b_1)$ -MO 0.7 eV. Bei geringfügig kleinerem induktivem Effekt der Thiocarbonylgruppe gegenüber der Carbonylgruppe, ist ihre konjugative Wechselwirkung mit einem für beide Gruppen gleichen $\pi_{C=C}$ -MO beträchtlich größer. Experimentelle Vergleichsdaten liegen leider nicht vor.

Im PE-Spektrum von 2,3-Diphenylthiiren-1-oxid (9) sind zwei zusätzliche Banden im Bereich der π -Ionisationen zu beobachten, die auf Grund ihrer Lage und den Rechnungen entsprechend dem $\pi_{S=O}(a'')$ -MO und dem $n_5(a')$ -MO (Bande 2 und 3) zugeordnet werden (vgl. die Darstellung dieser MOs im Abschnitt 3.1.3.). Die zur Spiegelebene symmetrischen π -MOs, zuvor Symmetrietyp b_1 , gehören jetzt zur Symmetrieklasse a' , die antisymmetrischen π -MOs, zuvor a_2 , entsprechen dem Symmetrietyp a'' .

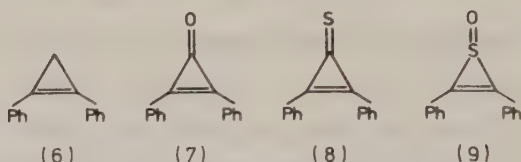
Wie im theoretischen Teil bereits ausführlich diskutiert, besitzen die Sulfoxid- und Sulfon-Gruppe im Gegensatz zu den anderen besprochenen funktionellen Gruppen, Orbitale geeigneter Symmetrie, um auch die antisymmetrischen π -MOs konjugativ zu stören. Die konjugative Wechselwirkung sollte aus den zuvor angeführten Gründen, im wesentlichen auf die beiden π -MOs $\pi_1(a')$ und $\pi_5(a')$ mit dem $n_5(a')$ -MO und dem $\pi_{S=O}(a'')$ -MO mit dem $\pi_4(a'')$ -MO beschränkt bleiben. Die verbleibenden beiden π -MOs $\pi_2(a'')$ und $\pi_3(a')$ würden demnach lediglich

induktiv stabilisiert. Auch in (9) kann damit das $\pi_4(a'')$ -MO, obwohl eindeutig zuzuordnen, nicht als Test-MO zur Abschätzung des induktiven Effektes dienen. Wählt man die energetische Veränderung der MOs $\pi_2(a')$ und $\pi_3(a'')$ als Maß für den induktiven Effekt, so resultiert daraus nach Umrechnung auf die MOs $\pi_1(a')$ und $\pi_5(a')$ ein induktiver Effekt von -0.65 eV. Mit diesem induktiven Effekt erhält man für die Summe der konjugativen Wirkungen (2 und 3) der Sulfoxid-Gruppe bei der Wechselwirkung mit dem $\pi_1(a')$ -MO 0.25 eV.

Die energetische Veränderung des $\pi_4(a'')$ -MOs geht mit -0.57 eV über den Wert hinaus, der bei einer nur induktiven Stabilisierung (-0.45 eV) zu erwarten wäre. Eine mögliche Ursache wäre die konjugative Wechselwirkung mit dem $\pi_{S=0}(a'')$ -MO, die zu einer zusätzlichen Stabilisierung führen sollte, bei gleichzeitiger Destabilisierung des $\pi_{S=0}(a'')$ -MO.

Experimentell ist eine eindeutige Zuordnung der Banden (2) und (3) zu den beiden Sulfoxid-MOs $\pi_{S=0}(a'')$ und $n_S(a')$ nicht möglich. Ordnet man Bande (2) dem $\pi_{S=0}(a'')$ -MO zu, so ist die Sequenz umgekehrt wie die für den unsubstituierten Grundkörper (4) berechnete, stimmt aber mit der semiempirisch berechneten Orbitalsequenz des Diphenylderivats (9) überein. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich durch qualitative störungstheoretische Überlegungen auflösen. Im gesättigten Dreiring Thiiran-1-oxid (17) treten die Ionisationen von $n_S(a')$ -MO und $\pi_{S=0}(a'')$ -MO unter einer einzigen Bande auf. Die Differenz der IPs ist gering ($n_S(a')$ -MO 9.66 eV, $\pi_{S=0}(a'')$ -MO 9.78 eV⁷³). Beim Übergang zur ungesättigten Verbindung (4) wird das $n_S(a')$ -MO konjugativ destabilisiert, das $\pi_{S=0}(a'')$ -MO kann allenfalls durch Wechselwirkung mit dem $\pi_{C=C}^{\star}(a'')$ -MO stabilisiert werden. Anders ist die Situation beim Diphenylderivat (9). Das $n_S(a')$ -MO liegt energetisch zwi-

schen den MOs $\pi_1(a')$ und $\pi_5(a')$, durch eine konjugative Wechselwirkung sollte dieses MO nur unwesentlich beeinflusst werden. Das $\pi_{S=0}(a'')$ -MO wird aber durch Kopplung mit dem $\pi_4(a'')$ -MO destabilisiert, sodaß das $\pi_{S=0}(a'')$ -MO durchaus über dem $n_5(a')$ -MO liegen könnte. Die über den induktiven Effekt hinausgehende Stabilisierung des $\pi_4(a'')$ -MO steht in Einklang mit diesen Überlegungen, es gibt sonst keine experimentellen Hinweise für die Richtigkeit dieser Zuordnung.



induktiver Effekt (ber.)	0.0	-0.59	-0.40	-0.58	[eV]
induktiver Effekt (exp.)	0.0	-0.75	-0.6	-0.65	[eV]
konjugativer Effekt (ber.)	1.29	0.87	2.10	0.81	[eV]
konjugativer Effekt (exp.)	0.4	0.1-0.35	0.7	0.25	[eV]

Die vergleichende Übersicht aller experimentellen und berechneten Daten zum induktiven und konjugativen Effekt auf ein für alle Gruppen gleichartiges π -System läßt beim induktiven Effekt eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erkennen. Die berechneten (CNDO/2-Methode) Werte sind geringfügig kleiner als die experimentellen Daten. Auf den ersten Blick weniger gut ist die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Werten zum konjugativen Effekt. Die berechneten Werte sind ungefähr um den Faktor 3 zu groß, jedoch sind die relativen Abstufungen zueinander gut getroffen. Dies liegt sowohl daran, daß konjugative Wechselwirkungen vom CNDO/S-Verfahren übertrieben wiedergegeben werden als auch daran,

daß konjugative Wechselwirkungen stark von der Energie der Basis-MOs abhängen. Der berechnete konjugative Effekt wurde an den unsubstituierten Grundkörpern (1) - (4) ermittelt, während die experimentellen Untersuchungen an den Diphenylderivaten (6) - (9) durchgeführt wurden.

Bei den experimentellen Werten besteht für die Methylengruppe^{54),55)} und für die Carbonylgruppe^{21),36),70)} eine gute Übereinstimmung mit bereits vorhandenen Ergebnissen sowohl für den induktiven Effekt als auch für die konjugative Wechselwirkung. Zur Thiocarbonylgruppe liegen keine vergleichbaren Daten vor. Das in der Literatur vorhandene Material zum Einfluß der Sulfoxid-Gruppe auf π -Systeme⁷³⁾ ist nicht nach induktivem und konjugativem Effekt aufgeschlüsselt. Die dort angegebenen Stabilisierungen von -0.3 - -0.5 eV stimmen ausgezeichnet mit der Summe der hier getrennt aufgeführten Effekte überein.

4. Untersuchungen an Fünfringen

Anders als bei den Dreiringen, wo innerhalb der Thiiren-Reihe die Stammverbindung nur als reaktive Zwischenstufe⁷⁴⁾ diskutiert wird, ist in der analogen Serie der Fünfringe der Grundkörper Thiophen (25) eine stabile Verbindung. Hingegen sind seine oxidierten Formen Thiophen-1-oxid (26)⁷⁵⁾ und Thiophen-1,1-dioxid (27)⁷⁶⁾ nur in Lösung bekannt, Isolierungsversuche führen zu Di- und Polymeren.



(25)

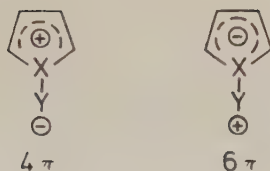


(26)



(27)

Nach übereinstimmender Meinung in der Literatur^{38),41),44a,b)}, wird Thiophen als "aromatische" Verbindung mit cyclischer Delokalisation des freien Elektronenpaares am Schwefel angesehen. Es ist daher von Interesse, festzustellen, in wie weit eine konjugative Beteiligung der funktionellen Gruppe am π -System des Rings in (26) und (27) noch vorhanden ist. Die Literatur enthält zahlreiche spektroskopische Untersuchungsergebnisse, die die Annahme konjugativer Wechselwirkungen in (26) und (27) sinnvoll erscheinen lassen. So wird die langwellige Verschiebung der UV-Absorption in (27) auf Spirokonjugation^{44i),76)} zurückgeführt und die niedrige Inversionsbarriere in (26) mit der Stabilisierung des planaren Übergangszustandes durch Delokalisation^{44i),78)} begründet. Aus formalen Analogiegründen werden im Zusammenhang mit der Diskussion der "Antiaromatizität"^{36),77)} von [5] Annulenonen, auch für (26) und (27) potentielle Kation- ("antiaromatisches" 4π -System) und Anionstrukturen ("aromatisches" 6π -System) diskutiert^{44i),46),77a)}



Im folgenden werden die Untersuchungen zum induktiven und konjugativen Effekt der Sulfoxid- und Sulfongruppe an den Fünfringen fortgesetzt. Im theoretischen Teil erfolgt eine Analyse semiempirischer Berechnungen an (26) und (27) im Vergleich mit den gut untersuchten Verhältnissen in Thiophen (25). Im experimentellen Teil werden die PE-Spektren von 2,5-Di-tert.-butylthiophen (28), 2,5-Di-tert.-butylthiophen-1-oxid (29) und 2,5-Di-tert.-butylthiophen-1,1-dioxid (30) vorgestellt.

4.1. Theoretische Befunde

Abb. 29 faßt die mit der CNDO/S-Methode in spd-Basis berechneten Orbitalenergien von (26) aus einer normalen SCF-Rechnung (links), sowie in modifizierter Form mit konjugativ entkoppelter funktioneller Gruppe (rechts) zusammen. Die MOs sind den Symmetrietypen der Punktgruppe C_s entsprechend klassifiziert, sowie nach dem Molekülteil, in dem sie überwiegend lokalisiert sind.

Im Gegensatz zum Thiiren-1-oxid (4) besitzt (26) auch ein besetztes $\pi_{C=C}$ -MO mit a'' -Symmetrie. Innerhalb beider Symmetrietypen kann dadurch eine Wechselwirkung zwischen besetzten MOs des Kohlenstoffgerüsts einerseits und besetzten MOs der funktionellen Gruppe andererseits erfolgen. Nach Analyse der theoretischen Ergebnisse sind drei Dinge bemerkenswert.

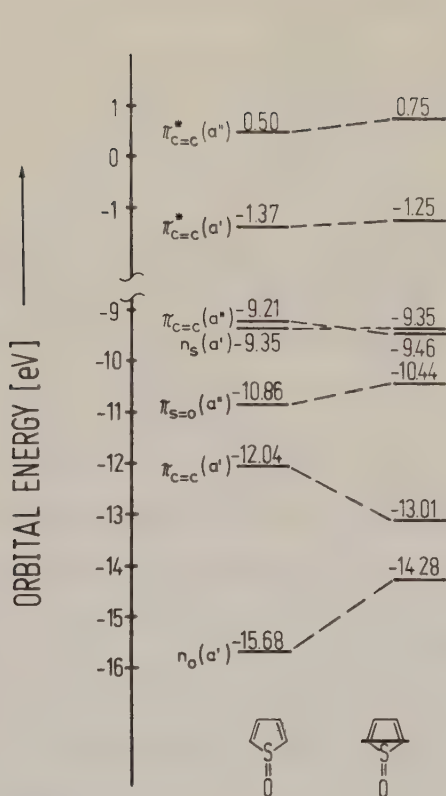


Abb. 29 CND0/S-Orbitalenergien von Thiophen-1-oxid (26) mit/ohne konjugativer Entkoppelung in spd-Basis.

- 1 Es besteht keine konjugative Wechselwirkung zwischen dem $n_S(a')\text{-MO}$ und dem $\pi_{C=C}(a')\text{-MO}$. Dies folgt aus der unveränderten Orbitalenergie des $n_S(a')\text{-MOs}$ im gekoppelten und entkoppelten Fall. Die starke Destabilisierung des $\pi_{C=C}(a')\text{-MOs}$ ist auf die Wechselwirkung mit der bindenden Kombination der freien Elektronenpaare an Schwefel und Sauerstoff, dem $n_O(a')\text{-MO}$, zurückzuführen. Die Situation ist damit umgekehrt wie in (4), was auf die veränderten Energieverhältnisse der Basis-MOs zurückgeführt werden kann.

- 2 Es besteht keine $n_S(a')/\pi_{C=C}^{\star}(a')$ Kopplung, die formal der wohl-bekannten $n_S(b_1)/\pi_{C=C}^{\star}(b_1)$ -Wechselwirkung im Thiophen (25) entspricht und dieses Molekül beträchtlich stabilisiert. Auch dies folgt aus der unveränderten Orbitalenergie des $n_S(a')$ -MO und der Lagekonstanz des $\pi_{C=C}^{\star}(a')$ -MO.
- 3 Innerhalb des Symmetrietyps a'' besteht eine geringe Kopplung, die zur Destabilisierung des $\pi_{C=C}(a'')$ -MOs und zur Stabilisierung des $\pi_{S=O}(a'')$ -MOs führt. Da dieser Effekt klein ist, ist das IP des $\pi_{C=C}(a'')$ -MOs eine ausgezeichnete Sonde zur experimentellen Abschätzung des induktiven Effekts der Sulfoxid-Gruppe.

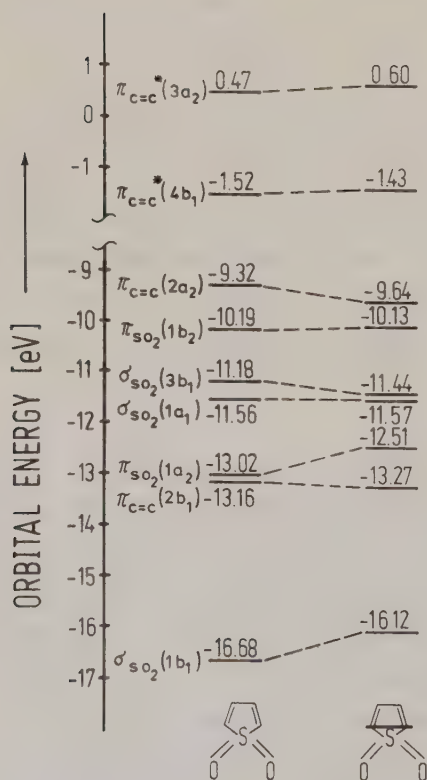
Abb. 30 zeigt das entsprechende Korrelationsdiagramm von Thiophen-1,1-dioxid. (27) gehört wie (5) zur Punktgruppe C_{2v} , die MOs sind wiederum entsprechend den irreduziblen Darstellungen dieser Punktgruppe, sowie nach den Molekülteilen in denen sie überwiegend lokalisiert sind, klassifiziert. Von Interesse sind nur die Wechselwirkungen vom Symmetrietyp a_2 und b_1 , auch hier seien drei wesentliche Punkte hervorgehoben.

- 1 An der Wechselwirkung innerhalb des Symmetrietyps b_1 sind analog zu (5) zwei Orbitale der Sulfongruppe, das $\sigma_{SO_2}(1b_1)$ -MO, beteiligt. Bei dieser Kopplung werden die Sulfon-MOs geringfügig destabilisiert ($3b_1$) bzw. stabilisiert ($1b_1$), bei praktischer Lagekonstanz des $\pi_{C=C}(2b_1)$ -MO. Diese Wechselwirkung sollte wesentlich geringer sein als in (5).
- 2 Auch in (27) ist analog zu (26) keine nennenswerte Kopplung mit virtuellen Orbitalen festzustellen, der Ladungstransfer bestätigt

dies (siehe unten).

- 3 Innerhalb der MOs des Symmetrietyps a_2 besteht eine geringe spirokonjugative Wechselwirkung, die zu einer Destabilisierung des $\pi_{C=C}(a_2)$ -MO und Stabilisierung des $\pi_{SO_2}(a_2)$ -MO führt. Analog zu (26) sollte auch in (27) das IP des $\pi_{C=C}(a_2)$ -MO als Test-MO für den induktiven Effekt der Sulfon-Gruppe herangezogen werden können.

Abb. 30 CNDO/S-Orbitalenergien von Thiophen-1,1-dioxid (27) mit/ohne konjugativer Entkoppelung in spd-Basis.



In Abb. 31 sind die berechneten Ergebnisse über Ladungstransfer, Konjugationsenergie und Energiedifferenz zwischen sp- und spd-Basis von (25), (26) und (27) zusammengestellt. Die praktisch unveränderte π -Ladung im Butadien-Teil von (26) und (27) zeigt, daß in diesen beiden Molekülen keinerlei Tendenz zur Ausbildung eines "aromatischen" 6π -Elektronensystems besteht. Die Berücksichtigung der positiven π -Ladung am Schwefel zeigt vielmehr das umgekehrte Verhalten, nämlich Ausbildung eines 4π -Elektronensystems, was gut mit der Deutung, daß diese Verbindungen "antiaromatisch" sind übereinstimmt.

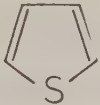
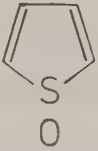
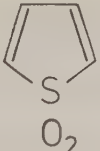
				
	(25)	(26)	(27)	
Ladungstransfer	-164.2	+2.0	+6.8	($10^{-3}e$)
E_{Kon}	-49.76	-34.57	-29.03	(Kcal/mol)
$\Delta E_{SP/SPD}$	-41.81	-158.63	-328.48	(Kcal/mol)

Abb. 31 Ladungstransfer, Konjugationsenergie und d-Stabilisierung von Thiophen (25), Thiophen-1-oxid (26) und Thiophen-1,1-dioxid (27) berechnet mit dem CNDO/S-Verfahren.

Die Konjugationsenergie ist mit -34.57 kcal/mol beim Sulfoxid (26) negativer als -29.03 kcal/mol beim Sulfon (27). Die Situation ist damit umgekehrt wie bei den Dreiringen, wo die Konjugation der Sulfon-Gruppe mit dem π -System stärker stabilisierend wirkte, als die der Sulfoxid-Gruppe. Betrachte man formal das freie Elektronenpaar am

Schwefel als "funktionelle Gruppe" und berücksichtigt dessen Konjugationsenergie sowohl bei den Dreiringen als auch bei Fünfringen, so bleiben beide Reihen in sich konsistent, allerdings mit gegenläufiger Tendenz. Die maximale konjugative Stabilisierung erfolgt bei den Fünfringen durch das freie Elektronenpaar im Thiophen (-49.76 kcal/mol), bei den Dreiringen ist sie im Thiiren minimal (-18.97 kcal/mol). Umgekehrt wird die Thiiren Reihe optimal durch die Sulfon-Gruppe stabilisiert, wohingegen diese Gruppe in der Thiophen Reihe die geringste Stabilisierung bewirkt. Das einfache Hückel Bild eines "aromatischen" $(4n+2)$ - π -Elektronensystems, bzw. "antiaromatischen" $4n$ -System kann zur Erklärung herangezogen werden.

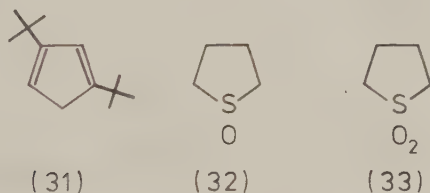
Durch Erhöhung der Koordinationszahl am Schwefel, geht der Charakter des freien Elektronenpaares verloren. Damit verbunden ist eine Verlagerung der ursprünglichen π -Elektronendichte des Schwefels "vom Ring weg" auf den Sauerstoff. Bei den Dreiringen nimmt dadurch die Tendenz zur Ausbildung eines cyclischen 2π -Elektronensystems vom Thiiren zum Thiiren-1,1-dioxid zu, umgekehrt wird bei den Fünfringen das 6π -Elektronensystem des Thiophens in Richtung auf ein 4π -Elektronensystem beim Thiophen-1,1-dioxid abgebaut.

Die Energiedifferenz der Gesamtenergie zwischen den Rechnungen in sp- und spd-Basis bestätigen wie bei den Dreiringen die starke Beteiligung von d-AOs an der Elektronenstruktur der Sulfoxid- und Sulfon-Gruppe.

4.2. Experimentelle Befunde

Im folgenden experimentellen Teil werden die PE-Spektren von (28), (29) und (30) besprochen. Zum Vergleich werden die PE-spektrosko-

pischen Daten von 1,3-Di-tert.-butylcyclopentadien (31)³⁶⁾, Tetrahydrothiophen-1-oxid⁷³⁾ (32) und Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (33) herangezogen.



4.2.1. Die PE-Spektren von 2,5-Di-tert.-butylthiophen, 2,5-Di-tert.-butylthiophen-1-oxid und 2,5-Di-tert.-butylthiophen-1,1-dioxid

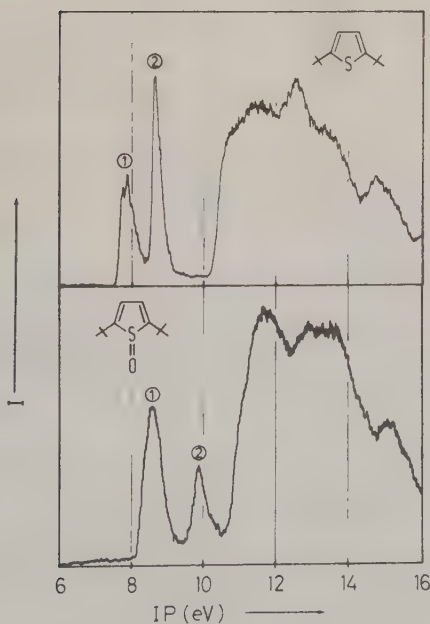


Abb. 32 PE-Spektren von 2,5-Di-tert.-butylthiophen (28) und 2,5-Di-tert.-butylthiophen-1-oxid (29).

Die PE-Spektren von (28) und (29) sind in Abb. 32 dargestellt. In Abb. 33 sind die IPs von (29), (31)³⁶⁾ und (32)⁷³⁾ miteinander korreliert.

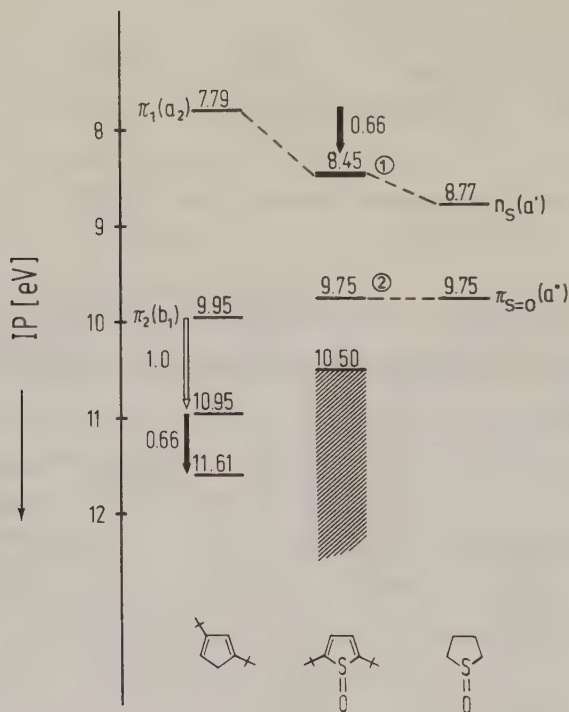


Abb. 33 Korrelationsdiagramm zu den PE-Spektren von 1,3-Di-tert.-butylcyclopentadien (31)³⁶⁾, 2,5-Di-tert.-butylthiophen-1-oxid (29) und Tetrahydrothiophen-1-oxid (32)⁷³⁾.

Bande ① im PE-Spektrum von (28) weist eine Schwingungsfeinstruktur von 1049 cm^{-1} auf (Schwingungsfeinstruktur in (25) 1137 cm^{-1} 80d)), sie wird dem $\pi_1(a_2)$ -MO zugeordnet. Bande ② zeigt keine Schwingungsfeinstruktur. Die geringe Halbwertsbreite dieser Bande, die typisch

für die Ionisation eines freien Elektronenpaares ist, deutet auf die Ionisation des $\pi_2(b_1)$ -MO, das überwiegend am Schwefel lokalisiert ist hin. Diese Zuordnung erfolgt in Obereinstimmung mit den Ergebnissen von CNDO/S-Berechnungen an (27) (Abb. 34) und der MO-Sequenz in anderen Fünfringen, Cyclopentadien^{80a}, Furan^{80b}, Pyrrol^{80c} und Thiophen^{80d}.

Das PE-Spektrum von (29) zeigt im IP-Bereich zwischen 8 und 11 eV zwei Banden mit einem korrigierten Intensitätsverhältnis von ① : ② = 2.00 : 1.11. Ein Vergleich mit den PE-Spektren von (31) und (32) legt die im Korrelationsdiagramm in Abb. 33 getroffene Zuordnung nahe. Die doppelte Intensität von Bande ① resultiert aus den Ionisationen des $\pi_1(a'')$ -MO und des $n_S(a')$ -MO, Bande ② wird dem $\pi_{S=0}(a'')$ -MO zugeordnet. Diese Interpretation wird durch CNDO/S-Rechnungen gestützt (siehe den Vergleich experimenteller und berechneter IPs von (28), (29) und (30) in Abb. 34). Nach den Modellrechnungen an der unsubstituierten Verbindung (26) im vorausgegangenen Abschnitt, sollte das $\pi_1(a'')$ -MO im wesentlichen induktiv stabilisiert werden, bei geringfügiger konjugativer Destabilisierung. Der induktive Effekt der Sulfoxid-Gruppe auf dieses π -MO muß demnach mindestens 0.66 eV betragen, was der gemessenen Energiedifferenz zum $\pi_1(a_2)$ -MO in (31) entspricht. Der in diesem Wert möglicherweise enthaltene konjugative Anteil vermag nicht abgeschätzt zu werden, da mit dem $\pi_{S=0}(a'')$ -MO aus (32) kein "exaktes" Basis-MO vorliegt. Untersuchungen an alkylsubstituierten Sulfoxiden R_2SO ⁷³ haben nämlich gezeigt, daß die MO-Energien von $n_S(a')$ und $\pi_{S=0}(a'')$ empfindlich von der Natur der Substituenten abhängen. Durch die beiden tert.-butyl-Gruppen in α -Position, sollten beide MOs destabilisiert werden.

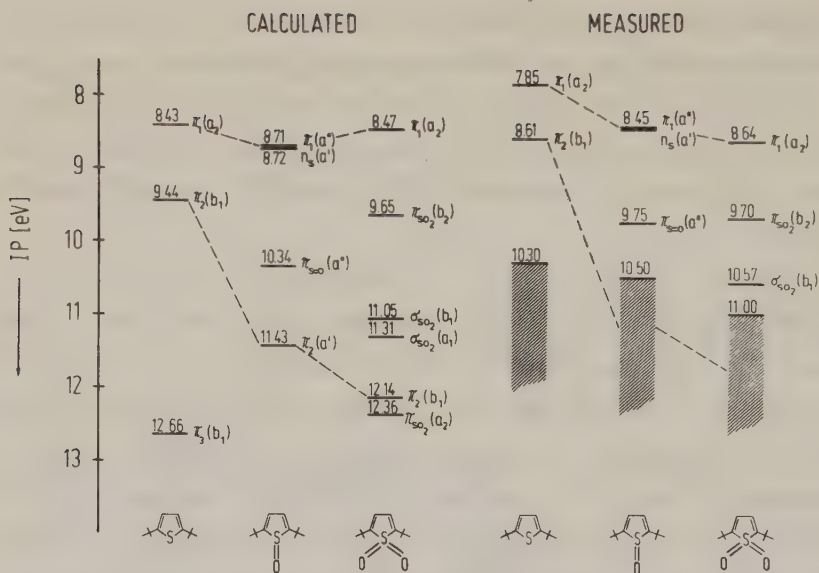


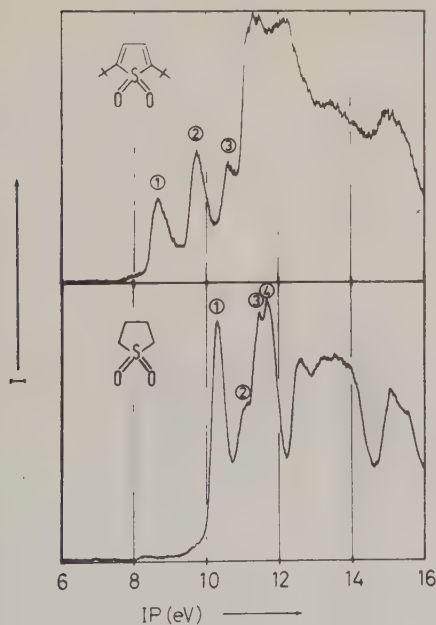
Abb 34 Vergleich experimenteller und berechneter (CNDO/S) IPs von 2,5-Di-tert.-butylthiophen (28), 2,5-Di-tert.-butylthiophen-1-oxid (29) und Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (30).

Die Energie des $\pi_2(b_1)$ -Basis MOs kann wie folgt abgeschätzt werden. Das $\pi_2(b_1)$ -MO in (31) liegt bei 9.95 eV. Dieser Wert ist um die hyperkonjugative Destabilisierung ($\rightleftharpoons$) der CH_2 -Gruppe und um den induktiven Effekt ($\longrightarrow$) der Sulfoxid-Gruppe zu korrigieren. Der konjugative Effekt der Methylengruppe am Cyclopentadien wurde zu 1.0 eV bestimmt⁸⁰⁾. Mit der Annahme, daß der gleiche Wert für (31) gilt und mit der weiteren Annahme, daß die Sulfoxid-Gruppe analog zur Sulfon-Gruppe beide π -MOs induktiv in gleichem Maße stabilisiert^{36), 52)}, gelangt man zu 11.61 eV für das $\pi_2(b_1)$ -MO vor der Wechselwirkung mit dem $n_0(a')$ -MO der Sulfoxidgruppe. Es wird daraus

ersichtlich, daß das $\pi_2(a')$ -MO im PE-Spektrum von (29) im Gegensatz zu (28) und (31) nicht mehr als isolierte Bande zu beobachten ist. Die nach den Rechnungen bestehende konjugative Wechselwirkung zwischen beiden Teilsystemen ist experimentell an (29) nicht überprüfbar. Der experimentell ermittelte induktive Effekt (0.66 eV) stimmt ausgezeichnet mit dem Untersuchungsergebnis an Dreiringen (0.6 eV) überein.

Die PE-Spektren von 2,5-Di-tert.-butylthiophen-1,1-dioxid (30) und Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (33) sind in Abb. 35 dargestellt.

Abb. 35 PE-Spektren von 2,5-Di-tert.-butylthiophen-1,1-dioxid (30) und Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (33).



Die vier Banden ① - ④ im Pe-Spektrum von (33) werden in Übereinstimmung mit Untersuchungen an anderen Sulfonen^{45),52)} (vgl. Abschnitt

3.2.1.) und CNDO/S-Rechnungen den beiden π -MOs ($\pi_{SO_2}(b_2)$ ① und $\pi_{SO_2}(a_2)$ ④) und den beiden σ -MOs ($\sigma_{SO_2}(b_1)$ ② und $\sigma_{SO_2}(a_1)$ ③) der Sulfongruppe zugeordnet. Das PE-Spektrum von (30) zeigt zwei isolierte Banden ① und ② im korrigierten Intensitätsverhältnis ① : ② = 1 : 1.29. Eine dritte Bande ③ ist im Anstieg des σ -Kontinuums zu erkennen. Die Zuordnung erfolgt in Übereinstimmung mit CNDO/S-Rechnungen und durch den Vergleich experimenteller und berechneter Orbitalenergien (Abb. 34) sowie durch Korrelation mit den IPs von (31) und (33) (vgl. Abb. 36).

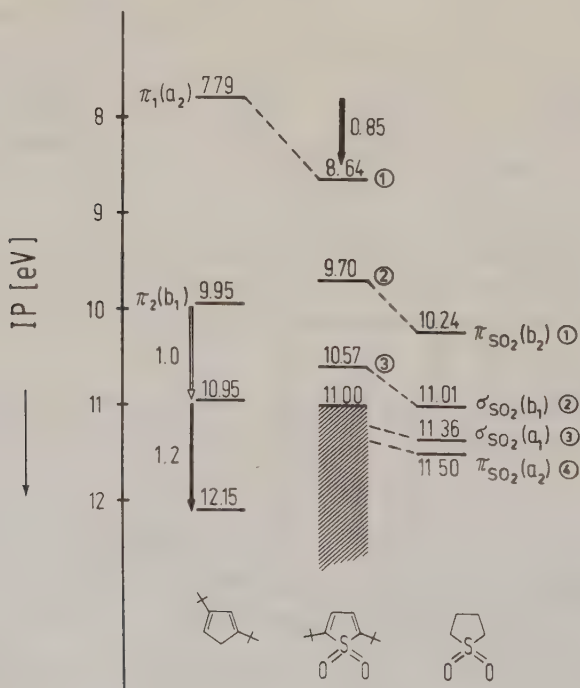


Abb. 36 Korrelationsdiagramm zu den PE-Spektren von 1,3-Di-tert.-butylcyclopentadien (31)³⁶, 2,5-Di-tert.-butylthiophen-1,1-dioxid (30) und Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (33).

Bande ① entspricht der antibindenden Kombination von $\pi_1(a_2)$ -MO und $\pi_{SO_2}(a_2)$ -MO. Dieses MO ist überwiegend auf dem Butadienteil des Moleküls lokalisiert. Bande ② wird dem $\sigma_{SO_2}(b_2)$ -MO zugeordnet und Bande ③ der antibindenden Kombination vom $\sigma_{SO_2}(b_1)$ -MO und dem $\pi_1(b_1)$ -MO, die vorwiegend in der Sulfon-Gruppe konzentriert ist. Die Verschiebung des $\pi_1(a_2)$ -MO um -0.85 eV relativ zum $\pi_1(a_2)$ -MO in (31) ist die Folge einer induktiven Stabilisierung und spirokonjugativen Destabilisierung der Sulfongruppe. Setzt man den induktiven Effekt mit -1,2 eV^{45),52),53)} an, so erhält man einen Betrag von 0.35 eV für die Spirokonjugation. Die Untersuchungen an den Dreiringen haben gezeigt, daß beim Einbau von Alkylgruppen die vier relevanten Sulfon-MOs destabilisiert werden. Die Energieänderung des $\sigma_{SO_2}(b_1)$ -MOs in (33) erlaubt deshalb keine Aussage über den hyperkonjugativen Effekt der Sulfongruppe. Es liegen somit analoge Verhältnisse wie beim Sulfoxid (29) vor. Die Ionisation des $\pi_2(b_1)$ -MOs kann nicht lokalisiert werden, da das entsprechende Basis-MO der Sulfongruppe nicht bekannt ist.

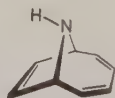
Die Untersuchungen an den Fünfringen bestätigen die Ergebnisse zum induktiven Effekt von Sulfoxid- und Sulfongruppe an den Dreiringen. Experimentell kann der Nachweis konjugativer Wechselwirkungen in diesen Verbindungen nicht erbracht werden (Ausnahme: Spirokonjugation der Sulfongruppe).

5. Untersuchungen an bicyclischen N  nringen

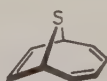
In einer kürzlich erschienenen PE-Arbeit⁸¹⁾ konnte das Vorliegen von Heterobicyclokonjugation in 9-Azabicyclo[4.2.1] nona-2,4,7-trien (34) nachgewiesen werden, worunter konjugative Wechselwirkungen zwischen den drei besetzten π -MOs der beiden Kohlenwasserstoffsegmente   thylen und Butadien und gleichzeitig dem nichtbindenden Elektronenpaar am Stickstoff zu verstehen sind. Heterobicyclokonjugation steht dabei im Verhältnis zur Bicyclokonjugation⁸²⁾, wie Heterokonjugation zur Konjugation.

5.1. Experimentelle und theoretische Befunde an bicyclischen Sulfiden

Mit dem Ziel die "Heterobicyclokonjugationsf  higkeit" von Heteroatomen näher zu beleuchten, werden PE- und theoretische Untersuchungen an dem zu (34) iso- π -elektronischen 9-Thiabicyclo[4.2.1] nona-2,4,7-trien⁸³⁾ (35) durchgeführt.



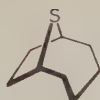
(34)



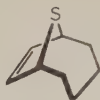
(35)

Dazu ist es notwendig, die Wechselwirkungen zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Schwefel und den drei π -MOs in (35) an Hand geeigneter Modellverbindungen zunächst isoliert voneinander zu betrachten. Zu diesem Zweck wurden die PE-Spektren des gesättigten Heterobicyclus 9-Thiabicyclo[4.2.1]nonan (36) und der partiell ungesättigten Verbindungen 9-Thiabicyclo[4.2.1]nona-7-en (37) und

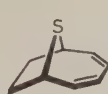
9-Thiabicyclo 4.2.1[nona-2,4-dien] (38) aufgenommen.



(36)



(37)



(38)

Die Zuordnung stützt sich auf den Vergleich experimenteller und nach CNDO/S¹¹⁾ berechneter Ionisierungspotentiale, sowie auf die Korrelation mit den IPs der Kohlenstoffreferenzverbindungen Norbornen (39), Bicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien (40) und Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (41).



(39)



(40)



(41)

Die Klassifizierung der π -MOs erfolgt nach dem π -Segment (2 = Äthylen, 4 = Butadien) auf dem sie überwiegend lokalisiert sind und nach ihrem Symmetrieverhalten zur Spiegelebene des Moleküls (s = symmetrisch, a = antisymmetrisch). Als mögliche Wechselwirkungen zwischen den π -MOs des Kohlenstoffgerüsts $\pi_{2,s}$, $\pi_{4,a}$ und $\pi_{4,s}$ und dem einsamen Elektronenpaar des Heteroatoms n_s kommen zwei Mechanismen in Frage.

1 Gegenseitige induktive Stabilisierung der wechselwirkenden Gruppen

2 Konjugative $n_s/\pi_{2,s}/\pi_{4,s}$ -Wechselwirkung

Wirkungen nach Mechanismus 1 wurden am 9-Azabicyclo[4.2.1]nona-7-en⁸¹⁾, wo eine signifikante Stabilisierung beider Niveaus (n_N - und $\pi_{2,s}$ -MO)

(0.26 eV für das n_N -MO und 0.20 eV für das $\pi_{2,s}$ -MO) gefunden wurde, beobachtet. Ähnliche induktive Veränderungen der beiden obersten π -MOs wurden auch am 9-Methylenbicyclo[4.2.1]nona-7-en⁸⁴⁾ festgestellt. Ein signifikantes Beispiel für eine Wechselwirkung nach Mechanismus 2 ist die nachgewiesene homokonjugative Wechselwirkung zwischen dem n_S -MO und dem $\pi_{2,s}$ -MO in 2,5-Dihydrothiophen⁸⁵⁾.

In Abb. 37 ist das PE-Spektrum von (36) dargestellt.

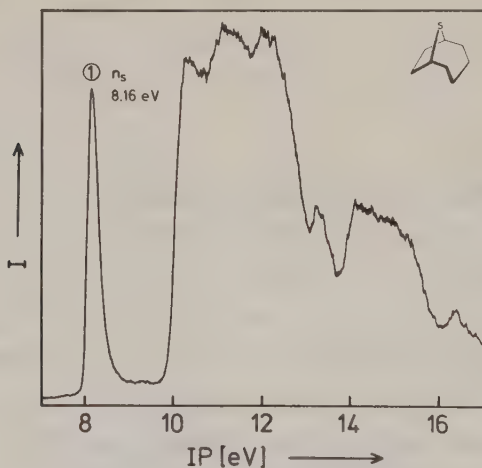


Abb. 37 PE-Spektrum von 9-Thiabicyclo[4.2.1]nonan (36).

Die einzelne scharfe Bande (1) = 8.16 eV) kann mit Sicherheit dem überwiegend am Schwefel lokalisierten n_S -MO zugeordnet werden. Das einsame Elektronenpaar am Schwefel steht senkrecht auf der CSC-Ebene. Das IP dieses MO dient als Basisorbital für die weiteren Betrachtungen. Wie zu erwarten, enthält das PE-Spektrum der zu (36) analogen Dehydroverbindung (37), dargestellt in Abb. 38, zwei aufgelöste Ban-

den bei niedriger Energie, ① = 8.20 eV und ② = 9.28 eV.

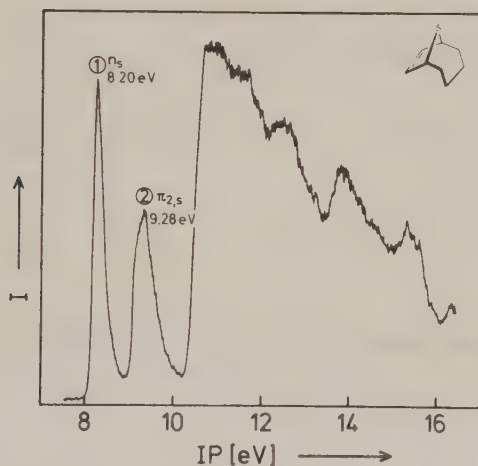


Abb. 38 PE-Spektrum von 9-Thiabicyclo[4.2.1]nona-7-en (37).

Es folgt unmittelbar aus der geringen Halbwertsbreite von Bande ①, daß diese durch Ionisation des n_s -MO entsteht, Bande ② ist dann notwendigerweise dem $\pi_{2,s}$ -MO zuzuordnen. (z.V. π -Basis-MO in Norbornen (39) = 8.97 eV⁸⁶). Diese aus dem Spektrum abgeleitete Orbitalsequenz wird durch CNDO/S-Rechnungen bestätigt. In Abb. 39 sind die berechneten und experimentellen Korrelationsdiagramme von (36), (37) und (39) für das n_s - und $\pi_{2,s}$ -MO gegenübergestellt. Wie aus der Abbildung hervorgeht, wird das $\pi_{2,s}$ -MO um 0.31 eV relativ zum Basis-MO in (39) stabilisiert, während das n_s -MO beim Übergang von (36) nach (37) bei fast gleicher Energie verbleibt. Das Aufspaltungsmuster kann wie folgt interpretiert werden. Die Energieerniedrigung des $\pi_{2,s}$ -MO ist die Folge einer homokonjugativen Wechselwirkung mit dem n_s -MO.

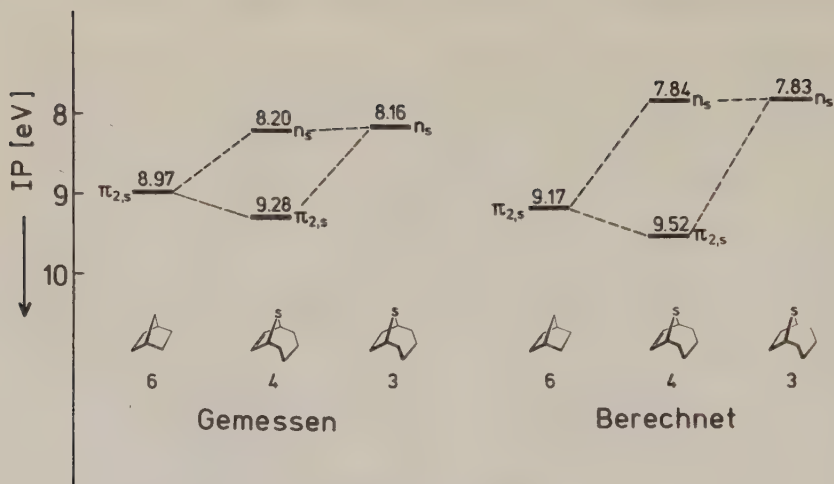


Abb. 39 Vergleich gemessener und berechneter (CNDO/S) IPs von Norbornen (39), 9-Thiabicyclo[4.2.1]nona-7-en (37) und 9-Thiabicyclo[4.2.1]nonan (36).

Die Lage des n_s -MO ändert sich nicht, da sich homokonjugative Destabilisierung und induktive Stabilisierung (unter dem Einfluß der Doppelbindung) gerade kompensieren. Nach CNDO/S liegt die "through space" bindende $n_s/\pi_{2,s}$ -Kombination über der antibindenden Kombination. Dieses Ergebnis legt nahe, daß die homokonjugative Wechselwirkung in (37) über einen hyperkonjugativen Mechanismus, d.h. "through bond" erfolgt.

Das PE-Spektrum des entsprechenden Diens (38), dargestellt in **Abb. 40**, zeigt drei Banden im Bereich niedriger Ionisierungspotentiale.

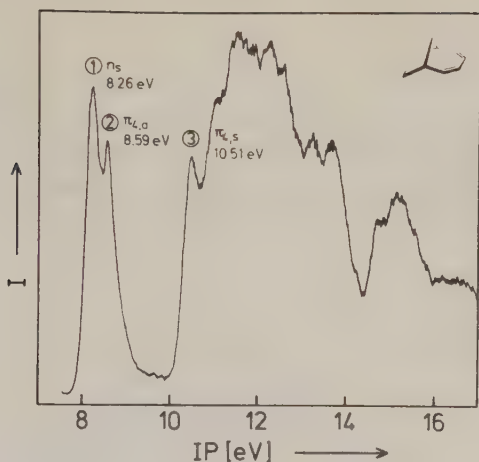


Abb. 40 PE-Spektrum von 9-Thiabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien (38).

Die Zuordnung (① = 8.26 eV zum n_S -MO, ② = 8.59 eV zum $\pi_{4,a}$ -MO, ③ = 10.51 eV zum $\pi_{4,s}$ -MO) stützt sich auf folgende Argumente. Durch den Vergleich mit der Lage des $\pi_{4,s}$ -MO in der Referenzverbindung (40) 10.46 eV⁸¹⁾ ist die Zuordnung von Bande ③ gesichert. Untersuchungen am 9-Azabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien⁸¹⁾ haben gezeigt, daß der induktive Effekt des Butadien Teils auf das nichtbindende Elektronenpaar, nicht größer als $-(0.1-0.2)$ eV ist. Die umgekehrte Zuordnung der Banden ① und ② würden jedoch zu einer induktiven Stabilisierung von -0.43 eV für das n_S -MO beim Übergang von (36) nach (38) führen. Die nach CNDO/S berechnete Orbitalsequenz stimmt mit der experimentell abgeleiteten überein. Wie aus dem Korrelationsdiagramm in Abb. 41 hervorgeht, verbleibt das $\pi_{4,s}$ -MO relativ zur Referenzverbindung (40) bei gleicher Energie. Das n_S -MO wird geringfügig und

das $\pi_{4,a}$ -MO stark stabilisiert.

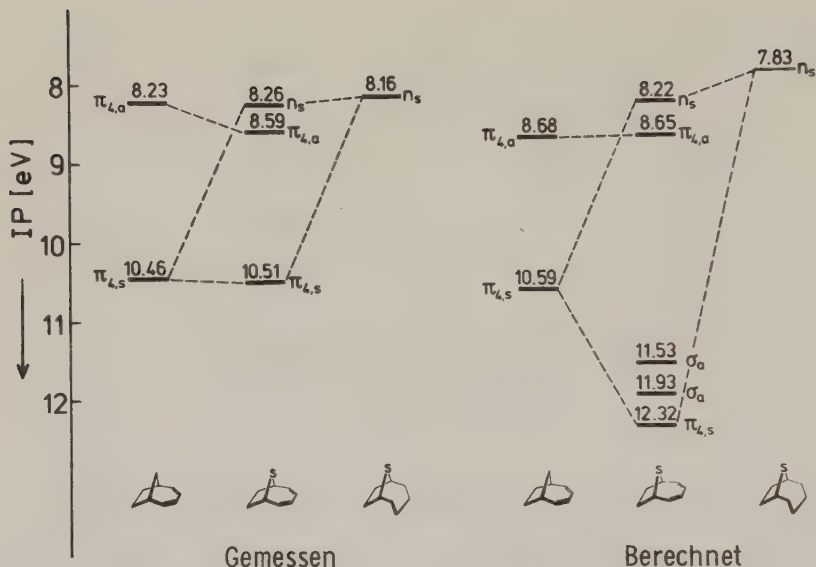


Abb. 41 Vergleich gemessener und berechneter (CNDO/S) IPs von Bicyclo 4.2.1 nona-2,4-dien (40), 9-Thiabicyclo 4.2.1 nona-2,4-dien (38) und 9-Thiabicyclo 4.2.1 nonan (36).

Das $\pi_{4,s}$ -MO ist das einzige besetzte π -MO mit einer Symmetrie, die konjugative Wechselwirkung mit dem n_s -MO erlaubt. Infolge seiner Lagekonstanz können homokonjugative Wechselwirkungen für (38) ausgeschlossen werden. Die Verschiebung des $\pi_{4,a}$ -MO um 0.36 eV relativ zur Modellverbindung (40) kann nicht die Folge einer induktiven Stabilisierung sein. Der induktive Einfluß des Schwefelatoms in Thioätherverbindungen ist vernachlässigbar⁸⁷⁾. Die beobachtete Stabilisierung kann deshalb nur mit einer schlechteren (besseren) hyperkonjugativen Wechselwirkung des $\pi_{4,a}$ -MO mit σ_a (σ_a^*) MOs in (38)

gegenüber (40) begründet werden.

Das PE-Spektrum des Triens (35), dargestellt in Abb. 42 zeigt im Bereich zwischen 8 und 11 eV vier Banden.

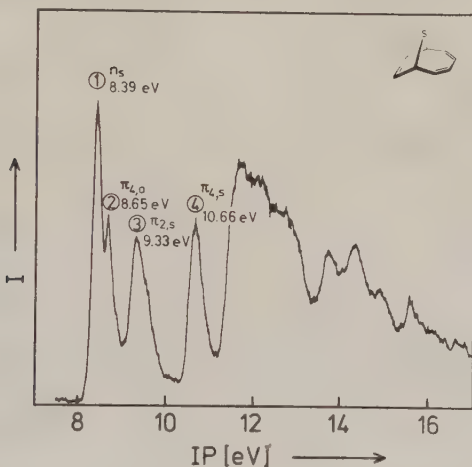


Abb. 42 PE-Spektrum von 9-Thiabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (35).

In Obereinstimmung mit der Interpretation der PE-Spektren von (36), (37) und (38), erscheint folgende Zuordnung sinnvoll: Bande ① bei 8.39 eV zum n_s -MO, Bande ② bei 8.65 eV zum $\pi_{4,a}$ -MO, Bande ③ bei 9.33 eV zum $\pi_{2,s}$ -MO und Bande ④ bei 10.66 eV zum $\pi_{4,s}$ -MO, sie wird durch CNDO/S-Rechnungen gestützt. In Abb. 43 sind diese vier MOs mit den entsprechenden MOs der Vergleichsverbindungen (36) und (41) korreliert. Der Vergleich dieses Diagramms mit den entsprechenden aus Abb. 39 und Abb. 41 läßt keine zusätzlichen konjugativen Wechselwirkungen erkennen, wenn Äthylen- und Butadien- π -MOs in einem Mole-

kül zusammentreffen.

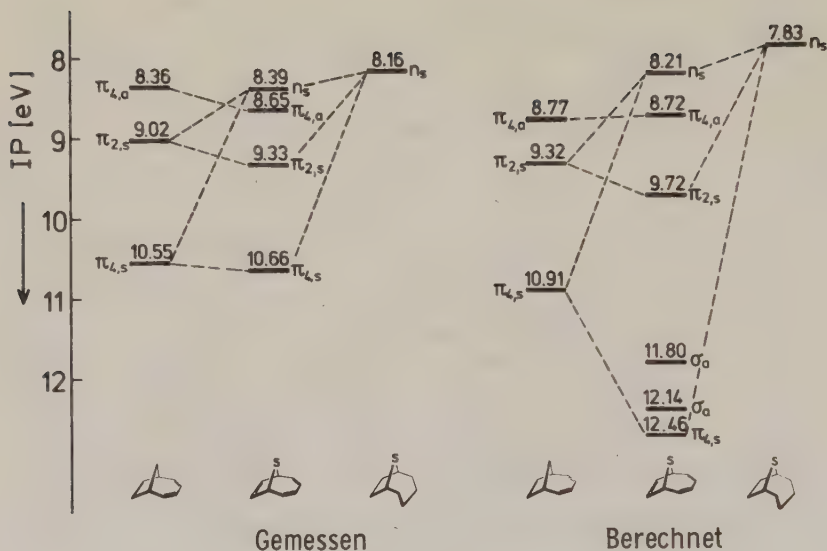
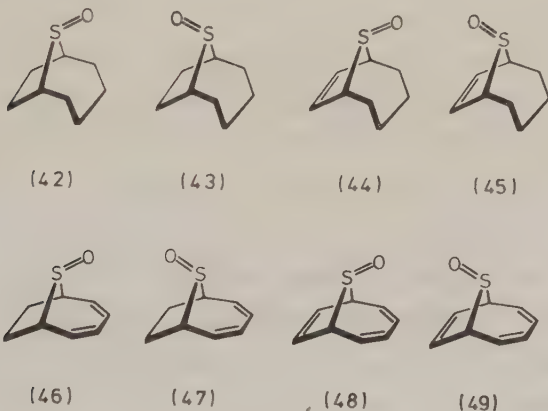


Abb. 43 Vergleich gemessener und berechneter (CNDO/S) IPs von Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (41), 9-Thiabicyclo[4.2.1]nona-trien (35) und 9-Thiabicyclo[4.2.1]nonan (36).

Die mehr oder weniger ausgeprägte Stabilisierung der MOs in (35) relativ zu ihren Basis-MOs der Vergleichsverbindungen (36) und (41), stellt die Summe der zuvor in den Verbindungen (37) und (38) getrennt diskutierten Effekte dar. Ebenfalls dominant in (35) ist die homo-konjugative $n_s/\pi_{2,s}$ -Wechselwirkung, die als Heterohomokonjugation bezeichnet werden kann. Heterobicyclokonjugation ist für 9-Thiabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (35) im Gegensatz zu 9-Azabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (34) mit Sicherheit auszuschließen.

5.2. Untersuchungen an bicyclischen Sulfoxiden

Die Oxidation der im vorigen Abschnitt 5.1. besprochenen 9-Thia [4.2.1]nonabicyclen zu den entsprechenden Sulfoxiden (42) - (49) öffnet den Zugang zu einer neuen interessanten Reihe überbrückter Heterocyclen⁸⁸⁾.



Diese Reihe von Verbindungen ist besonders reizvoll, da hier jeweils paarweise bei Raumtemperatur stabile Stereoisomere (Invertomere) vorliegen. Es sollte deshalb möglich sein, induktive und konjugative Wechselwirkungen zwischen den Äthylen- und Butadien-teilsystemen einerseits und der Sulfoxidgruppe andererseits, in Abhängigkeit von deren Stellungen zu diskutieren. Die im folgenden verwendete Nomenklatur, syn oder anti, bezieht sich auf die relative Lage der Sulfoxidgruppe zur Viererbrücke, d.h. Butan- bzw. Butadienkette⁸⁸⁾.

5.2.1. Theoretische Befunde

Es liegen bislang keine exakten Daten zur Konformation der Sulfoxide

(42) - (49) vor. Lediglich die Syn- bzw. Antistellungen der funktionellen Gruppe ist NMR-spektroskopisch⁸⁸⁾ abgesichert. Im folgenden wird die CNDO/2-Methode zur Konformationsermittlung und Berechnung der Inversionsbarriere eingesetzt. Von Interesse ist hier nur der Inversionswinkel α , den die (S-O)-Bindung mit der CSC-Ebene bildet. Die Anwendbarkeit des CNDO/2-Verfahrens auf diese schon recht komplexen Strukturprobleme wurde zunächst am Dimethylsulfoxid getestet, da für dieses Molekül experimentelle Strukturdaten⁸⁹⁾ vorliegen. Die gute Obereinstimmung von experimentellem und berechnetem Winkel α (innerhalb von 5° genau), lassen die CNDO/2-Methode auch für die bicyclischen Systeme geeignet erscheinen.

Ausgehend von den Geometrien der Grundkörper, die den bicyclischen Sulfiden⁹⁰⁾ und mit veränderter Brücke auch den 9-Aza[4.2.1]bicyclen⁸¹⁾ zugrunde lagen wurde bei einem (S-O)-Bindungsabstand von $1.485 \text{ \AA}$ der Winkel α im Bereich zwischen 100° (syn) und 260° (anti) variiert. Im unteren Teil der Abb. 44 - 47 ist die mit der CNDO/2-Methode berechnete relative Bindungsenergie (d.h., Bindungsenergie einer Konformation minus Bindungsenergie der stabilsten Konformation) für die angegebenen Sulfoxidsysteme als Funktion von α aufgetragen. Der mit der CNDO/S Methode berechnete Verlauf der Orbitalenergien der obersten besetzten Molekülorbitale in Abhängigkeit von α ist im oberen Teil der Abbildungen wiedergegeben. Die relative Bindungsenergie ($-\Delta-\Delta-$) zeigt für alle betrachteten Verbindungen, unabhängig vom Grade der Sättigung im Molekülgerüst, zwei deutliche Minima bei $\alpha = 135^\circ$ (syn) und $\alpha = 230^\circ$ (anti). Als stabiler erweist sich grundsätzlich die anti-Konformation, das Energiemaximum findet sich, wie zu erwarten, bei der planaren Konformation $\alpha = 180^\circ$.

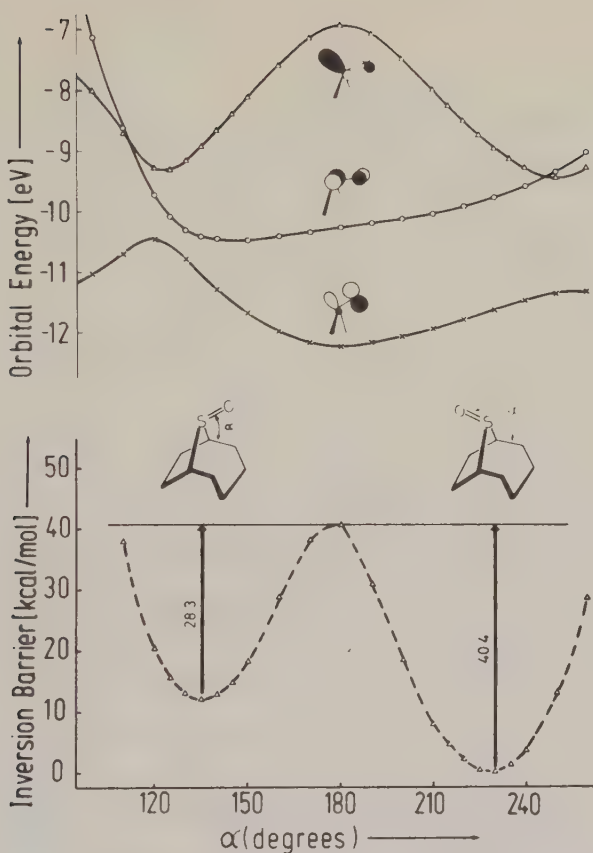


Abb. 44 Orbitalenergien (CNDO/S) und relative Bindungsenergie (CNDO/2) von 9-Thiabicyclo[4.2.1]nonan-9-oxid als Funktion von α (vgl. Text).

In der total hydrierten Verbindung 9-Thiabicyclo[4.2.1]nonan-9-oxid (Abb. 44), beträgt der Energieunterschied zwischen den beiden stabilsten Konformationen syn-9-oxid (42) und anti-9-oxid (43) 12.1 kcal/mol.

Für die Inversionsbarriere werden 40.4 kcal/mol respektive 28.3 kcal/mol berechnet, je nach dem, welche der beiden Konformationen (42) oder (43) als Ausgangspunkt gewählt wird. Für diese beiden Verbindungen liegen weder experimentelle Daten zum Stabilitätsvergleich, noch zur Isomerisierung vor. Die berechneten Werte der Inversionsbarriere stimmen jedoch gut mit experimentellen⁹⁰⁾ $\Delta H^\ddagger$ -Werten (35 -42 kcal/mol) für verschiedene Aryl- und Alkylsulfoxide überein.

Durch den Einbau eines Äthylenteils in 9-Thiabicyclo[4.2.1]nona-7-en-9-oxid (Abb.45) vergrößert sich die Energiedifferenz zwischen den beiden stabilsten Konformationen syn-9-oxid (44) und anti-9-oxid (45) um 1.4 kcal/mol auf 13.5 kcal/mol. Ein Vergleich der berechneten Inversionsbarrieren, 28.7 kcal/mol für (44) und 42.2 kcal/mol für (45), mit den Werten der gesättigten Sulfoxide (42) und (43) zeigt, daß sich die beiden syn-Konformationen (42) und (44) nur geringfügig in ihrer Energiedifferenz zum Übergangszustand unterscheiden. Bei den beiden anderen Konformationen (anti) (43) und (45) führt das ungesättigte Zentrum in der Zweierbrücke zu einer zusätzlichen Stabilisierung von 1.8 kcal/mol. Experimentell ist bei diesen beiden ungesättigten Verbindungen die größere thermodynamische Stabilität des anti-9-oxid (45) gegenüber dem syn-9-oxid (44) gesichert⁸⁸⁾. Die Inversionsbarriere konnte nicht für beide Konformationen exakt bestimmt werden, nach den vorliegenden Ergebnissen beträgt $\Delta G^\ddagger$ für (44) ungefähr 34.5 kcal/mol, für (45) muß $\Delta G^\ddagger > 39.5$ kcal/mol⁸⁸⁾ sein.

Beim Übergang zum 9-Thiabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien-9-oxid (Abb.46) nimmt die Energiedifferenz zwischen beiden Konformationen syn-9-oxid (46) und anti-9-oxid (47) stark ab. Der Unterschied zwischen den

beiden Inversionsbarrieren wird um 5.1 kcal/mol kleiner.

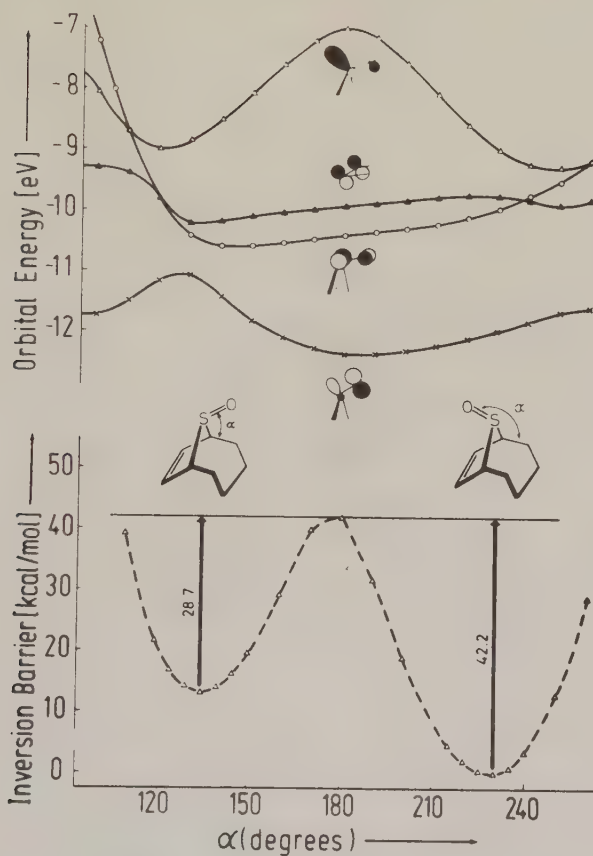


Abb. 45 Orbitalenergien (CNDO/S) und relative Bindungsenergie (CNDO/2) von 9-Thiabicyclo[4.2.1]nona-7-en-9-oxid als Funktion von α (vgl. Text).

Der Energiebetrag für die Isomerisierung aus der anti-Konformation (47), 40.5 kcal/mol, geht auf den Wert des gesättigten Bicyclus (43)

zurück, während das Butadien-System in der Viererkette die Inversionsbarriere der syn-Konformation (46) um 7.1 kcal/mol auf 35.4 kcal/mol vergrößert.

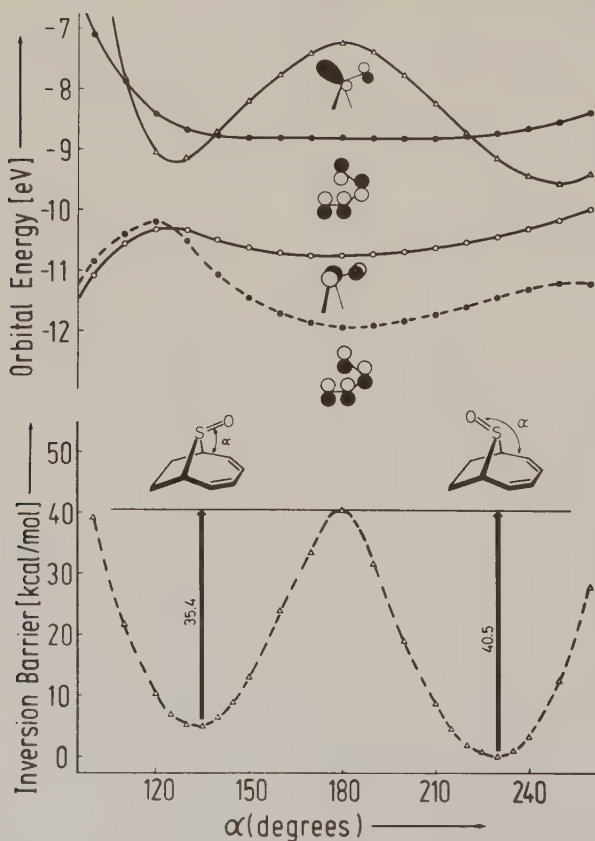


Abb. 46 Orbitalenergien (CNDO/S) und relative Bindungsenergie (CNDO/2) von 9-Thiabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien-9-oxid als Funktion von α (vgl. Text).

Die vorliegenden experimentellen Daten bestätigen die theoretischen Voraussagen. Auch im Dien-System ist die anti-Konformation die thermodynamisch stabilere, die Aktivierungsenthalpien $\Delta G^\ddagger$, 31.2 kcal/mol (46) und 32.3 kcal/mol (47)⁸⁸, sind nahezu gleich. Da die experimentel-

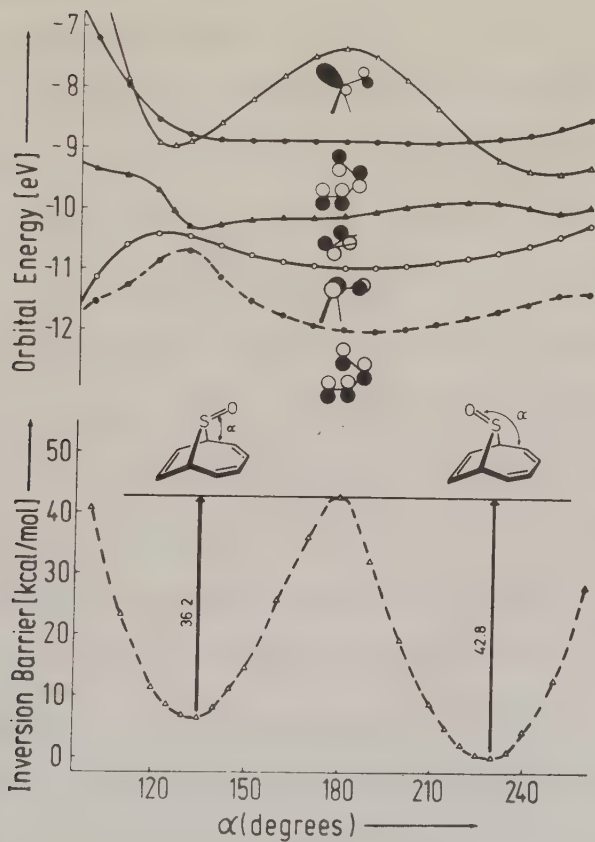


Abb. 47 Orbitalenergien (CNDO/S) und relative Bindungsenergie (CNDO/2) von 9-Thiabicyclo[4.2.1] nona-2,4,7-trien-9-oxid als Funktion von α (vgl. Text)

len Daten in Form der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ angegeben sind, ist bei einem Vergleich von Experiment und Theorie zu beachten, daß diese Werte den Entropieterm $\Delta S^\ddagger$ mitenthalten, der bei den Rechnungen natürlich nicht erfaßt wird.

Die theoretischen Voraussagen für das vollkommen ungesättigte 9-Thiabicyclo [4.2.1] nona-2,4,7-trien-9-oxid (Abb.47) sind im Widerspruch zu experimentellen Befunden. Nach den Berechnungen sind die beiden Inversionsbarrieren, 36.2 kcal/mol für das syn-9-oxid (48) und 42.8 kcal/mol für das anti-9-oxid (49), vergleichbar groß und nahezu identisch mit den Werten für die entsprechenden partiell gesättigten Konformationen (45) und (46). Experimentell wurde $\Delta G^\ddagger$ (29.5 kcal/mol) nur für (49)⁸⁸⁾ bestimmt. In diesem Fall ist auch $\Delta H^\ddagger$ (27.8 kcal/mol) bekannt. Diese Werte können mit den beiden berechneten Inversionsbarrieren nicht verglichen werden, da im Trien-System die Isomerisierung nicht unter Inversion am Schwefel verläuft, sondern über eine sigmatrope 1,3-Umlagerung unter Wanderung der (SO)-Brücke. Dies ist NMR-spektroskopisch an deuterierten Verbindungen gesichert⁸⁸⁾. Im Gegensatz zu den anderen bisher betrachteten Verbindungen, ist im Trien die syn-Konformation (48) die thermodynamisch stabilere⁸⁸⁾, was durch CNDO/2-Rechnungen nicht reproduziert werden kann.

Das eigentliche Ziel dieser Berechnungen war nicht, experimentell gefundene Inversionsbarrieren durch quantenchemische Verfahren zu verifizieren, sondern die Stellung der Sulfoxidgruppe für zwei ausgezeichnete Konformationen zu bestimmen. Die Energieminima ($\alpha = 135^\circ$ für die syn-Konformation und $\alpha = 230^\circ$ für die anti-Konformation) sind, wie bereits erwähnt, unabhängig vom Einbau ungesättigter Zentren.

Es muß daraus der Schluß gezogen werden, daß die Stellung der Sulfoxidgruppe völlig durch das σ -System des Bicyclus bestimmt ist.

Im oberen Teil der Abb.44 - 47 ist der Verlauf der Orbitalenergien (nach CNDO/S) in Abhängigkeit vom Inversionswinkel α dargestellt. Berücksichtigt werden die antibindende und bindende Kombination der beiden einsamen Elektronenpaare an Schwefel n_S -MO ($\text{---}\triangle\text{---}\triangle\text{---}$) und Sauerstoff n_O -MO ($\text{---}\times\text{---}\times\text{---}$) sowie das $\pi_{S=O}$ -MO ($\text{---}\circ\text{---}\circ\text{---}$) der Sulfoxidgruppe (vgl. die Darstellungen dieser MOs im Abschnitt 3.1.3.) Vom Kohlenstoffteil werden nur die π -MOs $\pi_{4,a}$ ($\text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---}$), $\pi_{4,s}$ ($\text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---}$) und $\pi_{2,s}$ ($\text{---}\blacktriangle\text{---}\blacktriangle\text{---}$) betrachtet. Bevor die Orbitalenergiekurven diskutiert werden sollen, seien kurz die zu erwartenden Wechselwirkungsmechanismen zwischen den drei Teilsystemen charakterisiert. Es kommen vier Möglichkeiten für die Störung der π -Basis-MOs in Frage:

- 1 Induktive Stabilisierung der $\pi_{C=C}$ -MOs durch die Sulfoxidgruppe
- 2 Konjugative $n_S/\pi_{2,s}/n_O$ -Wechselwirkung
- 3 Konjugative $n_S/\pi_{4,s}/n_O$ -Wechselwirkung
- 4 Konjugative $\pi_{4,a}/\pi_{S=O}$ -Wechselwirkung

Als Basis-MOs werden wie bei den bicyclischen Sulfiden die π -MOs der Kohlenstoffbicyclen (39), (40) und (41) gewählt. Aus den Ergebnissen der CNDO/S- und CNDO/2-Rechnungen (werden weiter unten im einzelnen besprochen) geht hervor, daß alle vier Mechanismen deutlich von der Stellung der Sulfoxidgruppe zum π -System abhängen. Weiterhin zeigen die Rechnungen, daß das $\pi_{2,s}$ -MO im wesentlichen mit dem n_S -MO kombiniert, während das $\pi_{4,s}$ -MO mit dem n_O -MO in Wechselwirkung tritt.

Auch aus dem Verlauf der Orbitalenergien als Funktion von α (Abb.44-47) ist die Konformationsabhängigkeit der konjugativen Wechselwirkungen (Mechanismus 2 - 4) ersichtlich. Drei Dinge sind bemerkenswert:

- a Die $n_S/\pi_{2,s}$ -Wechselwirkung ist in der syn-Konformation ausgeprägter als in der anti-Konformation (Mechanismus 2). Dies folgt aus der für die syn-Konformation größeren Energiedifferenz von n_S - und $\pi_{2,s}$ -MO, was aus Abb.45 (En-System) und Abb.47 (Trien-system) ersichtlich ist.
- b Die $n_O/\pi_{4,s}$ -Wechselwirkung ist ebenfalls in der syn-Konformation ausgeprägter als in der anti-Konformation (Mechanismus 3). Dieser Schluß kann aus der für die syn-Konformation stärkeren Destabilisierung des $\pi_{4,a}$ -MO gezogen werden. Dies ist aus Abb.46 (Dien-System) und Abb.47 (Trien-System) zu entnehmen. Der Energieverlauf des n_O -MO ist nicht mit aufgenommen; die MO-Energien liegen zwischen -13 und -14 eV.
- c Die $\pi_{4,a}/\pi_{S=0}$ -Wechselwirkung ist in der anti-Konformation ausgeprägter als in der syn-Konformation (Mechanismus 4). Dies folgt aus dem Orbitalenergieverlauf des $\pi_{S=0}$ -MO zwischen 130° und 240° . Die Energie des $\pi_{S=0}$ -MO nimmt im angegebenen Winkelbereich in den Verbindungen mit Butanbrücke (Nonan Abb.44 und Nonen Abb.45) stark ab, bei den Verbindungen mit Butadienbrücke (Nonadien Abb.46 und Nonatrien Abb.47) ist die Destabilisierung nur noch geringfügig. Dies ist die Folge der in der anti-Konformation wirksamen konjugativen Stabilisierung durch Wechselwirkung mit dem $\pi_{4,a}$ -MO.

Um die Ergebnisse der normalen SCF-Rechnungen zu stützen, wurden an den Verbindungen (44) - (49) modifizierte SCF-Rechnungen durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.3.), wobei "Äthylen" und "Butadien" vom Molekülrest konjugativ entkoppelt wurden. Bei den Referenzverbindungen (39) - (41) wurde analog verfahren. Zur quantitativen Abschätzung des induktiven Effekts wurden alle Rechnungen auch mit CNDO/2 durchgeführt. Die Untersuchungen zum induktiven Effekt (Mechanismus 1) lassen folgende

Schlüsse zu:

- 1a Die induktive Stabilisierung von $\pi_{2,s}$ ist invariant gegenüber dem syn-anti-Konformationswechsel. Dies folgt aus den nahezu gleichen $\pi_{2,s}$ -Orbitalenergien von (44) und (45) im entkoppelten Fall. (vgl. Abb.48)
- 1b Die beiden π -MOs des Butadienteils $\pi_{4,a}$ und $\pi_{4,s}$ werden beide gleich stark stabilisiert, jedoch ist der Betrag für die anti-Konformation (47) doppelt so groß wie der für die syn-Konformation (46).

Das CNDO/2-Verfahren liefert die folgenden induktiven Effekte für die Sulfoxidgruppen:

0.5 eV (anti-Konformation) und 0.25 eV (syn-Konformation) für die MOs $\pi_{4,a}$ und $\pi_{4,s}$ und 0.35 eV (beide Konformationen) für das $\pi_{2,s}$ -MO. Dies entspricht prozentual einem Verhältnis von $(\pi_{4,a}/\pi_{4,s})_{anti} : (\pi_{2,s})_{syn/anti} : (\pi_{4,a}/\pi_{4,s})_{syn} = 100 : 70 : 50$. Diese Werte werden jeweils für die partiell ungesättigten Verbindungen (44) und (45) bzw. (46) und (47) durch Vergleich mit den Kohlenstoffverbindungen (39) und (40) ermittelt. Die entsprechenden Rechnungen am Trien-System (48), (49) und (41) führen zu den gleichen Ergebnissen.

Im folgenden werden die konjugativen Mechanismen 2 - 4 besprochen. Abb.48 zeigt die nach CNDO/S berechneten Orbitalenergien von (44) und (45) einer normalen SCF-Rechnung und einer Rechnung mit konjugativ entkoppelter Äthyleneinheit. Aus dem Aufspaltungsmuster ist für die syn-Konformation (44) eine starke $n_S/\pi_{2,s}$ -Wechselwirkung zu erkennen, nicht jedoch für die anti-Konformation (45). Im entkoppelten Fall sind die $\pi_{2,s}$ -Energien für beide Konformationen fast gleich. Wird die Konjugation zugelassen, so führt die hyperkonjugative Kopplung mit

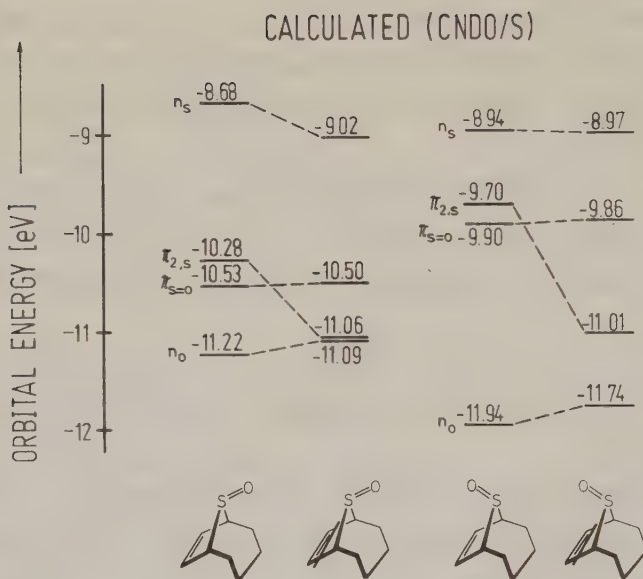


Abb. 48 CNDO/S-Orbitalenergien von 9-Thiabicyclo[4.2.1]nona-7-en-
-syn-9-oxid (44) und -anti-9-oxid (45) mit/ohne konjugativer Entkopplung

dem π -System des Molekülrestes zu einer Destabilisierung des π -MO, die im Falle der syn-Konformation (44) durch die $n_S/\pi_{2,s}$ -Kopplung teilweise kompensiert wird. Dies wird durch die signifikante Destabilisierung des n_S -MO in (44) gegenüber (45) belegt.

Die MO-Darstellungen von n_S und $\pi_{2,s}$ (nach CNDO/S in Abb.49) machen diesen von der Stellung der (S=O)-Gruppe abhängigen konjugativen Mechanismus deutlich. Während in der anti-Konformation (45) n_S und $\pi_{2,s}$ als zwei nahezu "isolierte" Teilsysteme vorliegen, ist bei der syn-Konformation (44) eine Beimischung des jeweiligen anderen MO zu sehen. Die Wechselwirkung erfolgt hyperkonjugativ durch die Bindung, ganz analog den im Abschnitt 5.1. besprochenen bicyclischen Sulfiden.



Abb. 49 MO-Darstellung
der $\pi_{2,s}/n_s$ -
Wechselwirkung

$\pi_{2,s}/n_s$ Interaction

Auch in diesem Fall ist die "through space" bindende Kombination energiereicher als die "through space" antibindende Kombination.

In Abb.50 sind die berechneten Orbitalenergien von (46) und (47) einer normalen SCF-Rechnung und einer Rechnung mit konjugativer Entkopplung des Butadien-teilsystems zusammengestellt.

Man erkennt daraus:

- a Die MO-Energien von $\pi_{4,a}$ bzw. $\pi_{4,s}$ sind im entkoppelten Fall für (46) und (47) nicht gleich. Dies ist die Folge der unterschiedlichen Auswirkung des induktiven Effekts in beiden Konformationen.
- b Die $\pi_{4,a}/\pi_{S=0}$ -Konjugation ist in der anti-Konformation (47) ausgeprägter, während die $\pi_{4,s}/n_0$ -Wechselwirkung in der syn-Konformation (46) zu einer stärkeren Aufspaltung führt. Dies folgt aus der in (47) gegenüber (46) stärkeren Stabilisierung von $\pi_{S=0}$ und der in (46) gegenüber (47) größeren Destabilisierung von $\pi_{4,s}$.

In Abb.51 und Abb.52 sind beide Arten der Wechselwirkung aus den

CALCULATED (CNDO/S)

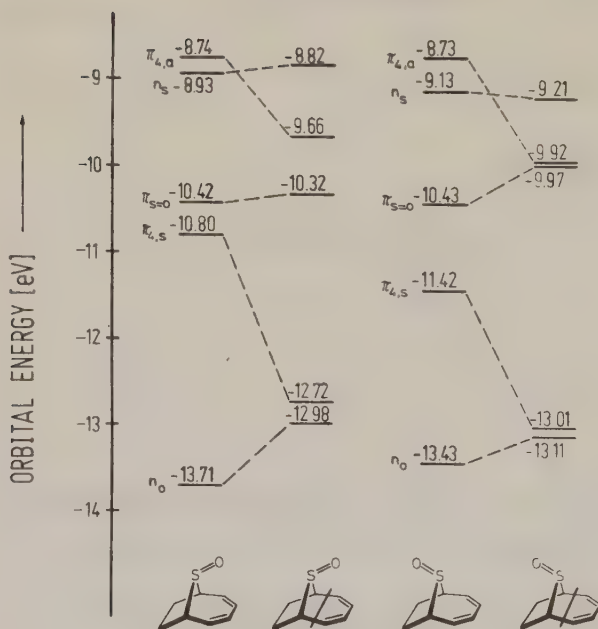


Abb. 50 CNDO/S-Orbitalenergien von 9-Thiabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien-syn-9-oxid (46) und -ant-9-oxid (47) mit/ohne konjugativer Entkopplung

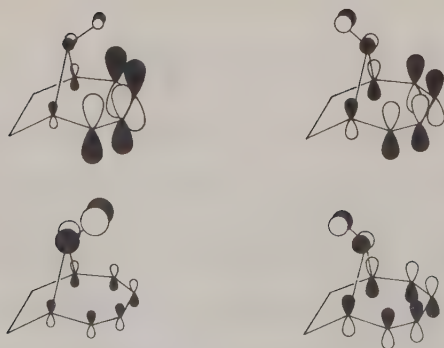


Abb. 51 MO-Darstellung der $\pi_{4,a}/\pi_{S=O}$ -Wechselwirkung

$\pi_{4,a} / \pi_{S=O}$ Interaction

MO-Darstellungen von $\pi_{4,a}$ und $\pi_{S=0}$ (Mechanismus 3, Abb.51) bzw. $\pi_{4,s}$ und n_0 (Mechanismus 4, Abb.52) für beide Konformationen ersichtlich.



Abb. 52 MO-Darstellung der $\pi_{4,s}/n_0$ -Wechselwirkung

$\pi_{4,s}/n_0$ Interaction

Die Größe der Koeffizienten der Brückenkopf-atome sollte auf den Kopplungsmechanismus schließen lassen. Im Fall der $\pi_{4,a}/\pi_{S=0}$ -Konjugation liefert die Rechnung für die anti-Konformation (47) die größeren Koeffizienten. Die für (46) hieraus resultierende geringere "through bond"-Wechselwirkung wird zusätzlich durch eine gegenläufige "through space"-Kopplung, die in (47) nicht auftreten kann, vermindert. Bei der $\pi_{4,s}/n_0$ -Konjugation sind die Verhältnisse genau umgekehrt. Die größeren Brückenkopfkoeffizienten finden sich zwar auch in der anti-Konformation, aber die Wechselwirkung ist in der syn-Konformation ausgeprägter, weil die "through bond"-Kopplung in diesem Fall durch eine "through space"-Wechselwirkung (nur in der syn-Konformation möglich) verstärkt wird. Nach den CNDO/S-Rechnungen ist in diesem Fall die "through space"-Wechselwirkung dominant gegenüber

der "through bond"-Kopplung.

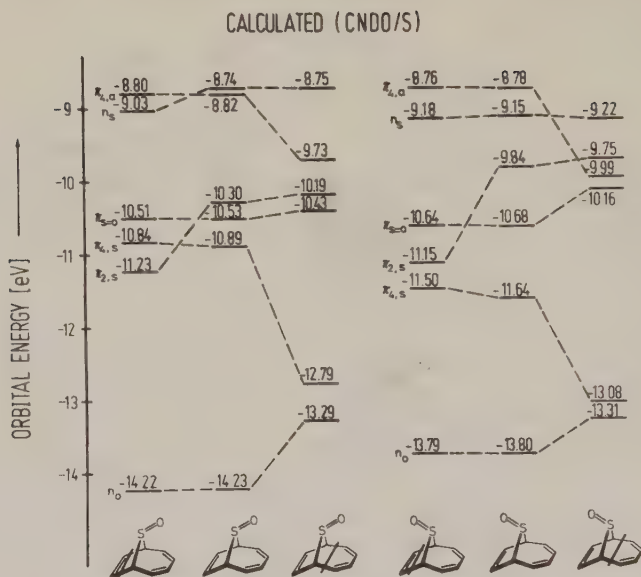


Abb. 53 CNDO/S-Orbitalenergien von 9-Thiabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-syn-9-oxid (48) und -anti-9-oxid (49) mit/ohne konjugativer Entkopplung

Die Ergebnisse der entsprechenden Rechnungen für das Triensystem (48) und (49) sind im Korrelationsdiagramm in Abb.53 zusammengestellt. Das Aufspaltungsmuster der selektiven Entkopplung von "Äthylen" und "Butadien" für beide Konformationen kann mit der Summe der Effekte erklärt werden, die zuvor schon in den partiell gesättigten Verbindungen diskutiert werden. Zusätzliche Effekte treten nicht auf.

5.2.2. Die PE-Spektren der bicyclischen Sulfoxide

Die folgenden Ausführungen sollen zeigen, in wie weit die Ergebnisse der quantenchemischen Näherungsverfahren experimentell mit Hilfe der PE-Spektroskopie zu bestätigen sind. Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ für die syn-anti-Isomerisierung liegt für die Verbindungen (44) - (49) zwischen 29 und 39 kcal/mol. Dieser Wert ist groß gegenüber RT, sodaß davon ausgegangen werden kann, daß bei einer Meßtemperatur von 50 - 70°C, jeweils nur die Ausgangskonformation PE-spektroskopisch nachweisbar ist. Die PE-Spektren der Verbindungen (42) - (49) sind in Abb. 54 zusammengestellt.

Die Spektren der beiden gesättigten Bicyclen (42) und (43) zeigen jeweils deutlich abgesetzt vor den σ -Ionisationen zwei Banden ① und ② mit dem korrigierten Intensitätsverhältnis ① : ② = 1 : 1.09 für (42) und ① : ② = 1 : 1.12 für (43). Diese beiden Banden werden in Obereinstimmung mit CNDO/S-Rechnungen und Untersuchungen an anderen gesättigten cyclischen Sulfoxiden⁷³⁾ dem n_S -MO (Bande ①) und $\pi_{S=O}$ -MO (Bande ②) zugeordnet. Die Bande, die dem n_O -MO entspricht, wird bereits von σ -Ionisationen überlagert und nicht mehr aufgelöst. Sie muß damit tiefer als 10.75 eV für (42) und 10.85 eV für (43) liegen. Die IPs der n_S - bzw. $\pi_{S=O}$ -Ionisationen unterscheiden sich in der syn- und anti-Konformation nur geringfügig.

Für (44) und (45) ist jeweils eine zusätzliche Bande zu erwarten, die auf die Ionisation des äthylenischen π -MO, $\pi_{2,s}$, zurückzuführen ist, was mit den beobachteten PE-Spektren von (44) und (45) im Einklang ist. Sie zeigen zwei Signale, wobei das zweite Signal deutlich die Struktur einer dritten Bande erkennen läßt. Die korrigierten Bandenintensitäten verhalten sich wie ① : (② + ③) = 1 : 2.17 für (44) und

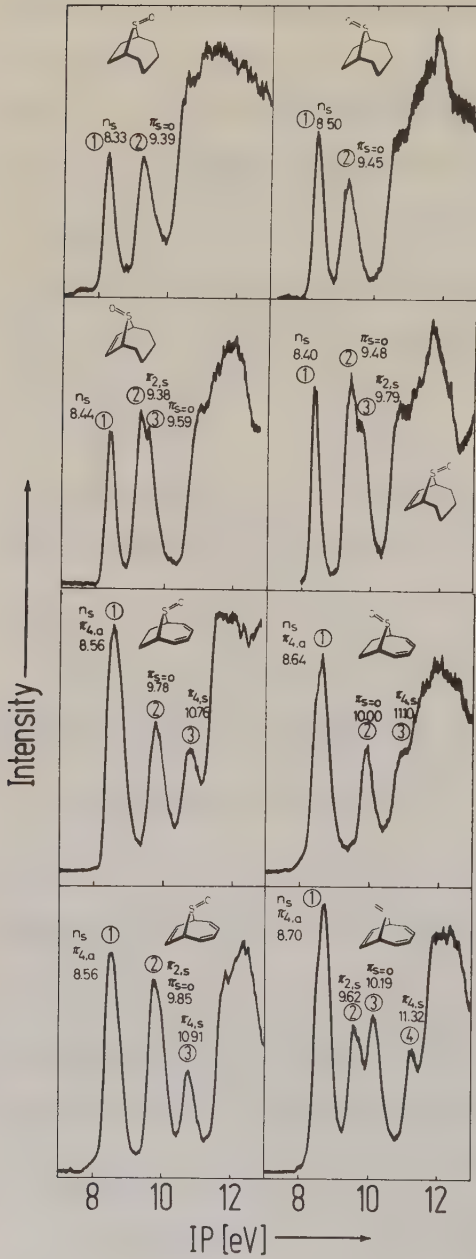


Abb. 54 PE-Spektren der bicyclischen Sulfoxide (42) - (49)

1 : 2.08 für (45). Als Interpretationshilfe für die PE-Spektren der ungesättigten Sulfoxide (44) - (49) werden sowohl die PE-spektroskopischen, als auch die berechneten Daten ihrer Kohlenstoff-Analoga (39) - (41) herangezogen.

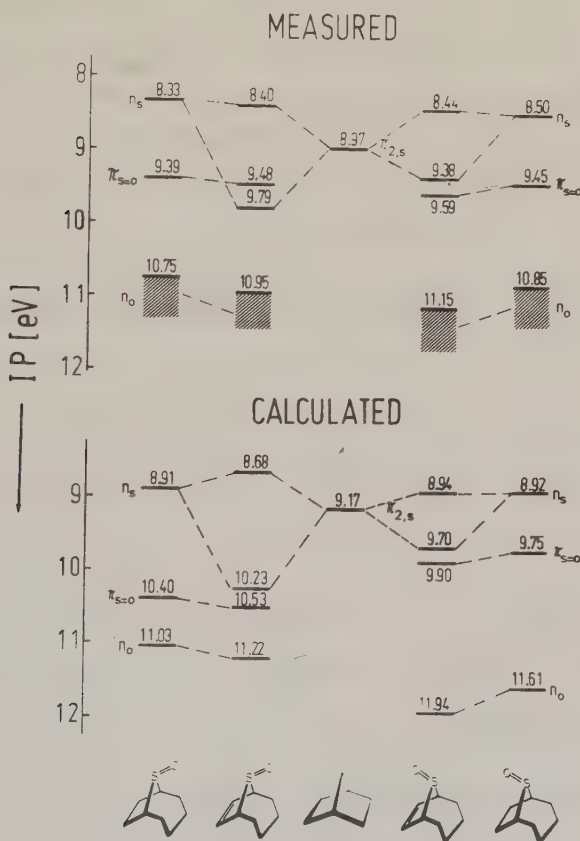


Abb. 55 Vergleich gemessener und berechneter IPs der Verbindungen (39), (42), (43), (44) und (45)

In Abb.55 sind das experimentelle und das berechnete Korrelationsdiagramm von (39), (42), (43), (44) und (45) für die interessierenden obersten besetzten MOs gegenüber gestellt. In Übereinstimmung mit den CNDO/S-Rechnungen wird Bande ① in den Spektren beider Verbindungen dem n_S -MO zugeordnet. Die IPs des n_S -MO werden beim Übergang von den gesättigten zu den ungesättigten Verbindungen nur geringfügig verschoben. Für die Banden ② und ③ wird in beiden Konformationen eine entgegengesetzte Zuordnung getroffen. Im Falle des anti-9-oxid (45) wird - in Übereinstimmung mit den CNDO/S-Ergebnissen - Bande ② dem $\pi_{2,s}$ -MO und Bande ③ dem $\pi_{S=0}$ -MO zugeordnet, während im Falle der syn-Konformation - im Gegensatz zu den CNDO/S-Ergebnissen - die Orbitalsequenz umgekehrt sein sollte. Folgende Argumente lassen sich für diese Zuordnung anführen. Aus Symmetriegründen kann das $\pi_{S=0}$ -MO nicht mit dem $\pi_{2,s}$ -MO in Konjugation treten. Die induktive Stabilisierung des $\pi_{S=0}$ -MO durch das äthylenische Segment sollte in beiden Konformationen gleich sein, wie aus CNDO/S- und CNDO/2-Rechnungen übereinstimmend hervorgeht. Dieser Effekt ist für MOs, die überwiegend in 9-Position lokalisiert sind, nicht größer als - (0.1 - 0.2 eV), wie die Untersuchungen an den bicyclischen Sulfiden (vgl. Abschnitt 5.1.) gezeigt haben. Trifft man für die Banden ② und ③ bei der syn-Konformation (44) die umgekehrte Zuordnung, so führt dies zu einer induktiven Stabilisierung, die mit -0.4 eV sicher zu groß ist.

Das $\pi_{2,s}$ -MO von Norbonen (39) (dient als Basis-MO) wird beim Übergang zu (44) und (45) um 0.82 eV bzw. 0.41 eV stabilisiert. Zwei Wechselwirkungsmechanismen sind in diesem System möglich. Einerseits wird $\pi_{2,s}$ induktiv stabilisiert (Mechanismus 1), andererseits konjugativ stabilisiert durch Wechselwirkung mit n_S (Mechanismus 2). Bei den theoretischen Ausführungen wurde gezeigt, daß der induktive

Effekt der Sulfoxidgruppe auf das $\pi_{2,s}$ -MO konformationsunabhängig ist. Die unterschiedliche Stabilisierung des $\pi_{2,s}$ -MO kann demnach nicht induktiv erklärt werden. Nach den CNDO/S-Rechnungen sollte jedoch das Ausmaß der konjugativen $n_S/\pi_{2,s}$ -Wechselwirkung durch die Konformation bestimmt sein und zwar sollte sie nur für die syn-Konformation (44) bedeutend sein (vgl. Abb.49). Geht man davon aus, daß die Stabilisierung des $\pi_{2,s}$ -MO in (45) nur induktiv erfolgt, so ergeben sich experimentell -0.41 eV für die induktive Wirkung der Sulfoxidgruppe auf das $\pi_{2,s}$ -MO. Schreibt man dann in Übereinstimmung mit den Rechnungen der induktiven Wirkung der (S=O)-Gruppe auf das $\pi_{2,s}$ -MO in der syn-Konformation (44) den gleichen Wert von -0.41 eV zu, dann bleibt eine konjugative $n_S/\pi_{2,s}$ -Wechselwirkung in dieser Konformation von ebenfalls 0.41 eV über.

Beim Übergang zu den Dien-Verbindungen (46) und (47) erhöht sich die Zahl der π -Elektronen um zwei. Entsprechend ist für die PE-Spektren dieser Verbindungen eine zusätzliche Ionisation zu erwarten. Das PE-Spektrum von (46) zeigt vor den σ -Ionisationen drei Banden mit dem korrigierten Intensitätsverhältnis ① : ② : ③ = 2 : 0.98 : 0.95, während im PE-Spektrum der anti-Konformation (47) die dritte Bande nicht mehr aufgelöst wird. Das korrigierte Intensitätsverhältnis der ersten beiden Banden beträgt ① : ② = 2 : 0.94. Ihre Zuordnung gelingt durch einen Vergleich mit den PE-Spektren der Referenzverbindungen (42), (43) und (40). Bande ① entsteht demnach in beiden Verbindungen durch Ionisation der n_S - und $\pi_{4,a}$ -MOs. Bande ② wird dem $\pi_{S=O}$ -MO und Bande ③ dem $\pi_{4,s}$ -MO zugeordnet. Diese Orbitalsequenz stimmt mit der nach CNDO/S berechneten überein.

In Abb.56 sind die berechneten und experimentellen Ionisierungspotentiale der obersten besetzten MOs in den Verbindungen (40), (42), (43),

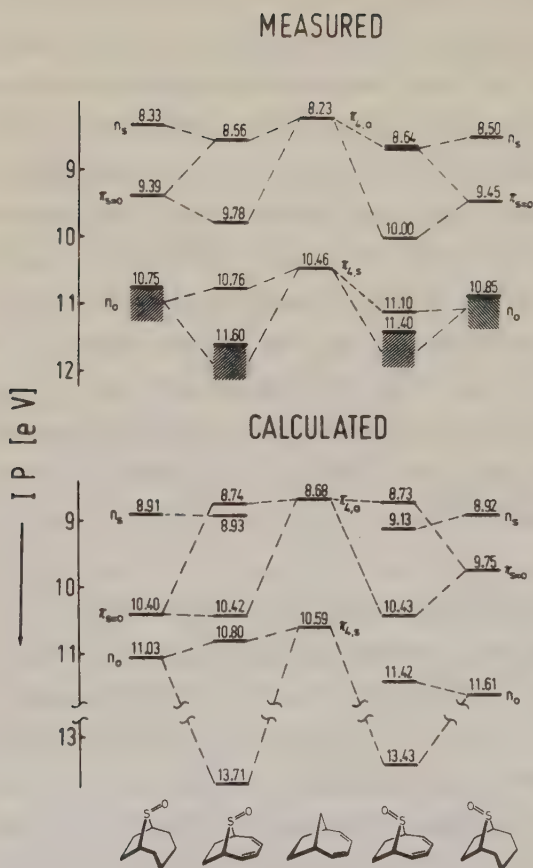


Abb. 56 Vergleich gemessener und berechneter IPs der Verbindungen (40), (42), (43), (46) und (47)

(46) und (47) miteinander korreliert. Aus dem Diagramm ist folgendes zu entnehmen: Infolge des induktiven Effekts des Butadien- π -MO wird das n_s -MO in beiden Konformationen geringfügig (~ 0.2 eV) stabilisiert. Das $\pi_{4,s}$ -MO, Bande (3), wird relativ zum π -Basis-MO in (40) um -0.30 eV für die syn-Konformation (46) und um -0.64 eV für die anti-Konformation (47) verschoben. Dieses MO kann einerseits induktiv stabilisiert werden, andererseits durch Wechselwirkung mit dem n_o -MO konjugativ destabilisiert werden. Beide Effekte sind nach der

vorausgegangenen theoretischen Analyse konformationsabhängig. Die gleiche Analyse hat auch ergeben, daß die induktive Stabilisierung des $\pi_{2,s}$ -MO nach CNDO/S und CNDO/2 nur 70 % des Wertes für die Stabilisierung der MOs $\pi_{4,a}$ und $\pi_{4,s}$ in der anti-Konformation beträgt. Geht man vom experimentellen Wert für das $\pi_{2,s}$ -MO (-0.41 eV für (45)) aus, so schätzt man $\sim$ -0.6 eV für die Stabilisierung des $\pi_{4,s}$ -MO in der anti-Konformation (47) und $\sim$ -0.3 eV in der syn-Konformation (46) ab, wenn sich die induktiven Effekte in beiden Konformationen wie 1 : 2 verhalten. Diese Werte erklären die experimentellen MO-Verschiebungen. Eine signifikante $n_0/\pi_{4,s}$ -Wechselwirkung (Mechanismus 4) scheint deshalb nicht vorzuliegen.

Die Interpretation des Aufspaltungsmusters der $\pi_{4,a}/\pi_{S=0}$ -Wechselwirkung erfolgt stufenweise, da sich hier mehrere Effekte überlagern.

- a Das $\pi_{4,a}$ -MO wird induktiv stabilisiert. Der Betrag ist nach den Rechnungen für beide Konformationen verschieden, $\sim$ -0.6 eV für (47) und $\sim$ -0.3 eV für (46) analog zum $\pi_{4,s}$ -MO.
- b Das $\pi_{S=0}$ -MO wird ebenfalls induktiv stabilisiert. Für MOs die überwiegend in 9-Stellung lokalisiert sind, ist der Effekt nicht größer als $\sim$ -0.2 eV, wie die Untersuchungen an den Azabicyclen⁸¹⁾ und den Thiabicyclen (vgl. Abschnitt 5.1.) gezeigt haben.
- c Unter Berücksichtigung dieses Wertes verbleiben für die konjugative Stabilisierung des $\pi_{S=0}$ -MO bei der syn-Konformation (46) (0.39 - 0.2 eV) = 0.19 eV und (0.55 - 0.2 eV) = 0.35 eV bei der anti-Konformation (47). Auch experimentell ist damit die Konformationsabhängigkeit der $\pi_{4,a}/\pi_{S=0}$ -Wechselwirkung nachgewiesen (vgl. Abb. 51).
- d Legt man dieser Wechselwirkung eine symmetrische Aufspaltung zugrunde, so läßt sich die Energieänderung des $\pi_{4,a}$ -Basis-MO für beide Konformationen abschätzen. Für die syn-Konformation (46)

ergibt sich bei -0.3 eV induktiver Stabilisierung und 0.19 eV konjugativer Destabilisierung eine Verschiebung von ~ 0.1 eV, für die anti-Konformation (47) beträgt die Verschiebung mit -0.6 eV induktiver Stabilisierung und 0.35 eV konjugativer Destabilisierung ~ -0.25 eV.

Die experimentell gefundenen Werte sind mit -0.33 eV für (46) und -0.41 eV für (47) beide größer. Eine Übereinstimmung würde erreicht, wenn das $\pi_{4,a}$ -Basis-MO um 0.15 - 0.25 eV tiefer läge. Die Situation ist damit die gleiche wie bei den bicyclischen Sulfiden (vgl. Abschnitt 5.1.), wo sich zeigte, daß das $\pi_{4,a}$ -MO empfindlich auf den Austausch der CCC-Brücke gegen die CSC-Brücke reagierte (Stabilisierung ~ 0.25 eV), während das $\pi_{4,s}$ -MO davon unbeeinflusst blieb.

Die PE-Spektren der Trien-Verbindungen (48) und (49) zeigen - wie zu erwarten - im Bereich niedriger Ionisierungsenergien eine weitere Bande für das dritte π -MO. Damit sind insgesamt fünf Banden vor den σ -Ionisationen zu diskutieren. Diese erscheinen im Spektrum von (48) zu drei Signalen zusammengefaßt, mit dem korrigierten Intensitätsverhältnis ① : ② : ③ = 2 : 1.95 : 0.92, während im Spektrum von (49) das mittlere Signal in zwei Banden aufspaltet und die vierte Bande bereits im Anstieg der σ -Ionisationen liegt. Hier beträgt das korrigierte Intensitätsverhältnis ① : ② : ③ = 2 : 0.97 : 1. Die Zuordnung erfolgt durch einen Vergleich mit dem PE-Spektrum der analogen Kohlenstoffverbindung (41) auf der einen Seite und den Spektren der gesättigten Sulfoxide (42) und (43) auf der anderen Seite. Bande ① wird in beiden Konformationen dem $\pi_{4,a}$ - und dem n_s -MO zugeordnet. Bande ② im Spektrum von (48) (syn-Konformation) entsteht durch Ionisation der MOs $\pi_{2,s}$ und $\pi_{s=0}$ während im Spektrum von (49) (anti-Konformation) die Ionisationen dieser beiden MOs, Bande ② und Bande ③, isoliert voneinander auftreten. Die letzte Bande in beiden

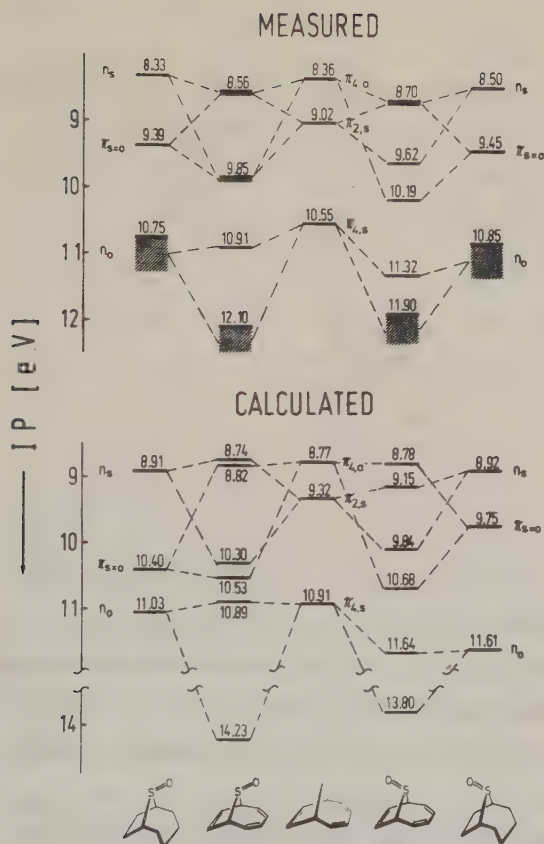
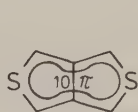


Abb. 57 Vergleich gemessener und berechneter IPs der Verbindungen (41), (42), (43), (48) und (49)

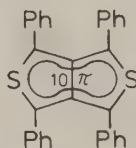
Spektren, ③ in (48) und ④ in (49) wird dem $\pi_{4,s}$ -MO zugeordnet. In Abb. 57 sind das experimentelle und das berechnete Korrelationsdiagramm von (41), (42), (43), (48) und (49) für die fünf obersten besetzten MOs einander gegenübergestellt. Der Vergleich mit den Korrelationsdiagrammen der partiell gesättigten Verbindungen zeigt, daß die Effekte, die für das Äthylensystem bzw. Butadiensystem zunächst isoliert voneinander beobachtet und diskutiert wurden, nun jeweils in einer Verbindung gemeinsam auftreten. Dies ist eine wesentliche Stütze der für die Teilsysteme vorgeschlagenen Interpretation.

6. Kondensierte Thiophene

Die Bindungsverhältnisse in "nichtklassischen" kondensierten Thiophenen sind umstritten⁹¹⁾. Aus diesem Grund wird eine theoretische Untersuchung an Thieno[3,4-c]thiophen (50) und eine PE-spektroskopische Untersuchung seines Tetraphenylderivats (51) durchgeführt.



(50)



(51)

Allen Berechnungen von (50) liegt die experimentelle Geometrie von (51)⁹²⁾ zugrunde. Zur Grundzustandsmultiplizität von (50) sind in der Literatur widersprüchliche Aussagen zu finden. Nach den Berechnungen von Clark⁹⁴⁾ in PPP-SCF-Näherung sollte das Molekül einen Triplett-Grundzustand haben, während Cava et al.⁹⁵⁾ mit der CNDO/2-Methode einen stabileren Singulett-Grundzustand fanden. Nach den hier durchgeführten Rechnungen mit der erweiterten CNDO/S-Methode¹¹⁾ in einer UHF-Version (= Unrestricted Hartree Fock) besitzt (50) einen Triplett-Grundzustand, der 1.4 kcal/mol stabiler ist als der "closed shell"-Singulett-Grundzustand. Der Befund ist jedoch ganz anders, wenn Konfigurationswechselwirkung (CI) berücksichtigt wird, die alle einfach und zweifach angeregten Konfigurationen innerhalb eines störungstechnisch abgeschätzten Limits von 0.002 eV berücksichtigt. In diesem Fall ist das energietiefste Singulett um 31.8 kcal/mol stabiler als das niedrigste Triplett. (50) sollte demnach einen Singulett-Grundzustand besitzen, was mit den experimentellen Ergebnissen für (51)⁹³⁾ übereinstimmt.

Interessant ist die Frage der "Aromatizität" von Thienothiophenen im Vergleich zu Thiophen selbst. Die Gegenüberstellung der Konjugationsenergien beider Verbindungen erlaubt eine Antwort. Im Thienothiophen (50) wird die konjugative π -Wechselwirkung zwischen beiden Schwefelatomen und dem Kohlenstoffgrundgerüst unterbrochen. Alle Berechnungen werden in sp- und spd-Basis mit der CNDO/S-Methode durchgeführt. Die konjugative Stabilisierung beträgt 94 (sp) und 138 (spd) kcal/mol für (50) gegenüber 33 (sp) und 49 (spd) kcal/mol bei Thiophen (vgl. Abschnitt 4.1.). (50) sollte demnach "aromatischer" als zwei Thiophenmoleküle sein. Ein entsprechender Effekt wird beim Ladungstransfer von den beiden Schwefelatomen zum Kohlenstoffgerüst beobachtet. Er beträgt 0.72 e (sp) und 0.66 e (spd) und ist beträchtlich größer als für zwei Thiophenmoleküle (pro Molekül: 0.22 e (sp) und 0.16 e (spd)). Aus diesen Daten ist ersichtlich, daß die d-AOs in (50) - wie bei Thiophen - keine entscheidende Rolle spielen, solange Grundzustandseigenschaften betrachtet werden. Bevor die zusätzliche Stabilisierung und der größere Ladungstransfer von (50) gegenüber Thiophen begründet werden, sei das PE-Spektrum von (51) vorgestellt, das in Abb.58 abgebildet ist.

Die Banden ① und ② sind π -Ionisationen des zentralen Ringes. Die breite intensive Bande ③ entsteht durch Ionisation der acht Phenyl- π -MOs sowie einer weiteren π -Ionisation des Grundkörpers. Nach CNDO/S ergibt sich für (50) folgende Sequenz der Koopmans Ionenzustände: 2A_u , $^2B_{2u}$ und $^2B_{1a}$. CI-Rechnungen zur Abschätzung von Koopmans Defekten¹⁹⁾ führen zu keiner Sequenzänderung. Der im Vergleich zum Naphthalin (8.15 eV⁹⁶⁾) niedrig liegende 2A_u Ionenzustand, (6.19 eV für (51)) dem ein hochliegendes a_u -Molekülorbital entspricht, ist dabei besonders interessant.

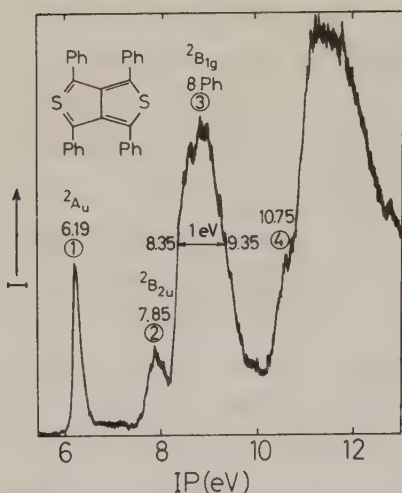


Abb. 58 PE-Spektrum von
1,3,4,6-Tetraphenyl-
thieno[3,4-c]thiophen
(51)

Abb. 59 gibt nun das berechnete Orbitalwechselwirkungsdiagramm für (50) wieder. Auf der linken Seite sind die π -Basis-MOs des Kohlenstoffgerüsts, auf der rechten Seite die π -Basis-MOs der freien Elektronenpaare am Schwefel dargestellt (SCF-Rechnung mit Unterbrechnung der π -Konjugation), in der Mitte die symmetrieerlaubten Kombinationen (normale SCF-Rechnung). Die Wechselwirkung zwischen dem b_{2u} -MO der Schwefelatome und dem Kohlenstoffgerüst- b_{2u} -MO entspricht der wohlbe-
kannten stabilisierenden Wechselwirkung zwischen dem b_1 -Orbital von
cis-Butadien und dem Schwefel p_z -Orbital, die auch für den Ladungstrans-
fer im Thiophen verantwortlich ist (vgl. die Darstellung der beiden
wechselwirkenden Teil-MOs).



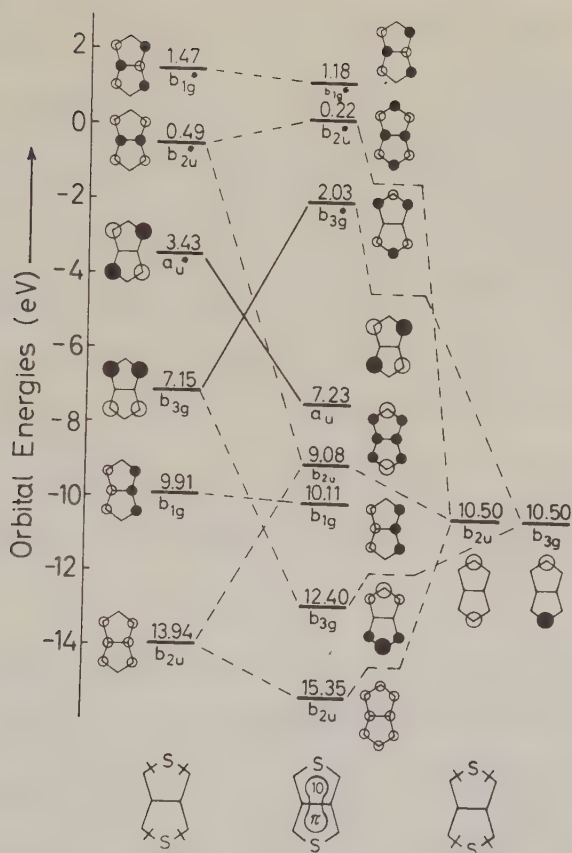
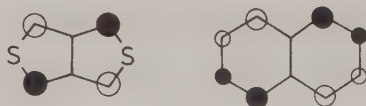


Abb. 59 CNDO/S-Orbitalenergien von Thieno[3,4-c]thiophen (50) mit/ohne konjugativer Entkopplung in spd-Basis (vgl. Text)

Auf Grund der Orbitalenergien und der Beträge der Koeffizienten an den Kopplungsstellen der Teilsysteme sind über die Größe der Effekte im Thiophen hinausgehende Effekte nicht zu erwarten. Der bereits erwähnte größere Ladungstransfer und die zusätzliche Stabilisierung die für

(50) gefunden werden, resultieren aus der Wechselwirkung zwischen dem b_{3g} -MO der Schwefelatome und dem b_{3g} -Kohlenstoffgerüst-MO mit anschließendem Austausch der neu entstandenen antibindenden b_{3g} -Linear-kombination mit dem Kohlenstoffgerüst- a_u^* -Orbital. Die durchgezogenen Linien zwischen a_u und a_u^* bzw. zwischen b_{3g} und b_{3g}^* in Abb.59 weisen auf diesen Austausch hin. Photoelektronenspektroskopisch kann man abschätzen, daß bei symmetrischer Aufspaltung die antibindende "besetzte" b_{3g} -Kombination bei $-(7.15 - 1.90) \text{ eV} = -5.25 \text{ eV}$ zu erwarten ist. $1.90 \text{ eV} = (12.40 - 10.50) \text{ eV}$ ist der Betrag, um den die b_{3g} -Schwefel-"lone pair"-Kombination stabilisiert wird. Werden die beiden Elektronen aus dem b_{3g} -MO entfernt und das a_u^* -MO damit aufgefüllt ($b_{3g} \rightarrow b_{3g}^*$ und $a_u \rightarrow a_u^*$), so gewinnt das System $(7.23 - 5.25) \text{ eV} \sim 2 \text{ eV}$ an Orbitalenergie. Zusätzlich häuft sich negative Ladung in den 1,3-Positionen an.

Die hohe Energie des a_u -HOMO in (50) im Vergleich zu Naphthalin, ist eine Folge der fehlenden stabilisierenden Wechselwirkung mit den π^* -MOs der Äthyleneinheit, die das Kohlenstoffgerüst von (50) im Naphthalin überbrückt. In (50) kann das a_u -MO nur durch Wechselwirkung mit d-Orbitalen des Schwefels geringfügig stabilisiert werden (vgl. die untenstehende Darstellung der beiden obersten besetzten MOs für (50) und Naphthalin. Es sind besonders die π^* -MOs der beiden Äthylenbrücken im Naphthalin zu beachten).



Die besondere Struktur des HOMO in (50) wie geeignete Symmetrie, große Koeffizienten in den 1,3-Positionen und eine hohe Energie machen

Thieno[3,4-c]thiophen zu einem guten Donor-Molekül für dienophile Reagentien.

Thienothiophene können also wie Thiophen "aromatisch" genannt werden. Die Nichtzugänglichkeit des unsubstituierten Grundkörpers ist demnach vermutlich die Folge seiner extremen Reaktivität (aus den voranstehend erläuterten Gründen), die in Tetraphenylthienothiophen durch sterische Hinderung der Phenylgruppen herabgesetzt ist. Die Untersuchungen dieses Abschnitts haben keine Ursache erkennen lassen, Thienothiophen als "nicht-klassisch" zu bezeichnen, es sei denn aus rein "formalen" Gründen.

7. Stabile Derivate des Cyclobutadiens

In den letzten Jahren ist eine Vielzahl organisch präparativer⁹⁶⁾ und theoretischer⁹⁷⁾ Arbeiten zum Cyclobutadien-Problem erschienen.



(52)



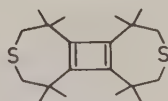
(53)



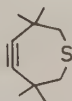
(54)

Nachfolgend werden theoretische und PE-spektroskopische Untersuchungsergebnisse zweier bei Raumtemperatur stabiler Cyclobutadienderivate (53) und (54) vorgestellt.

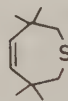
Das PE-Spektrum des Cyclobutadienderivats⁹⁸⁾ (53) ist in Abb.60 dargestellt.



(53)



(55)



(56)

Die Zuordnung der ersten beiden Banden folgt aus relativer Intensität ($\textcircled{1} : \textcircled{2} = 1.2 : 2$), Form und Lage (zum Vergleich : 8.19 eV in (55) und 8.23 eV in (56)) der Bande $\textcircled{2}$. Bande $\textcircled{3}$ ist im Einklang mit CNDO/S- und MINDO/2-Rechnungen sowie den Ergebnissen einer semiempirischen LCMO-Betrachtung (vgl. im folgenden unter 1) einer σ -Ionisation zuzuschreiben. Anhand dieser Befunde können nunmehr einige

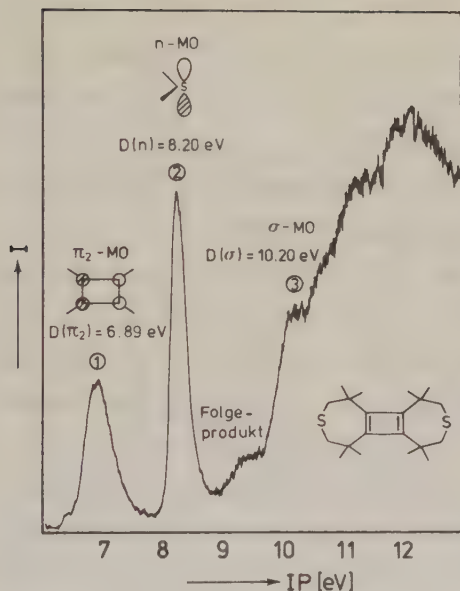


Abb. 60 Photoelektronen-
spektrum von (53)
mit Interpretation

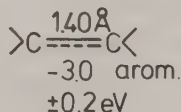
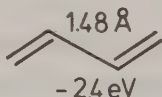
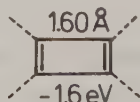
fundamentale Fragen nach der Struktur (siehe unter 1 und 2) und der Spin-Multiplizität (siehe unter 3 und 4) dieses [4]Annulen-Systems beantwortet werden.

1 (53) besitzt - anders als die Donor-Acceptor-substituierten Cyclobutadiene⁹⁹⁾ - ein cyclisch konjugiertes π -System und ist rechteckig.

Dies ergibt sich anhand der LCMO-Methode, wonach π_2 als antibindende und π_1 als bindende Linearkombination von zwei lokalisierten Olefin- π -Basis-MOs aufgefaßt werden. Aus den gemessenen MO-Energien ($\pi_2 = -6.89$ eV in (53) und $\pi = -9.01$ eV in (56)) folgt für die Wechselwirkung der beiden π -Basis-MOs in (53): $H_{\pi\pi} = -2.12$ eV. In Cyclobutadien erfolgt nur 72 % dieser Wechselwirkung über die neu

geknüpften Bindungen. Die restliche (28 %) Wechselwirkung besteht zwischen den sich diagonal gegenüberliegenden $2p_{\pi}$ -AOs im Cyclobutadien-Ring. Die Rechnungen in CNDO/S-Approximation¹⁰⁰⁾ ergeben (für rechteckiges Cyclobutadien, 1.319 Å / 1.495 Å, und mit $F = \text{SCF-Operator}$):

$\langle \pi | F | \pi \rangle = -3.0 \text{ eV}$. $\langle 2p_{\pi} | F | 2p_{\pi} \rangle_{\text{Bindung}} = -2.1 \text{ eV}$ und $\langle 2p_{\pi} | F | 2p_{\pi} \rangle_{\text{diagonal}} = -0.8 \text{ eV}$. Die prozentualen Wechselwirkungsanteile sind von der speziellen Wahl der Rechteckgeometrie weitgehend unabhängig. Berücksichtigt man daß nur 72 % der Wechselwirkung über die Bindung erfolgt, so ergibt sich mit $0.72 H_{\pi\pi} = 2c^2\beta$ ($c = 0.7$, wobei c den $2p_{\pi}$ -AO-Koeffizienten im Basis-MO bezeichnet) für das Resonanzintegral der neu gebildeten π -Bindung $\beta_{\pi\pi} = -1.6 \text{ eV}$. Daher ist die π_1 -Ionisation bei $9.01 + 2.12 = 11.1 \text{ eV}$ zu erwarten. Die Werte für $\beta_{\pi\pi}$ und das IP der π_1 -Ionisation beruhen auf der Annahme, daß die Bindungslänge der Doppelbindung von (56) in (53) weitgehend erhalten bleibt. Das energiereiche π_2 -MO erklärt die guten Donor-Eigenschaften tetraalkylsubstituierter Cyclobutadiene¹⁰¹⁾. Aus dem Vergleich PE-spektroskopisch bestimmter Resonanzintegrale^{99), 102)} (in den nachstehenden Formeln unten angegeben) und den bekannten Bindungslängen¹⁰³⁾ (in den Formeln oben angegeben) in trans-Butadien, Benzol und (53) geht hervor, daß das Cyclobutadienderivat (53) rechteckig sein muß. Die Rechteckstruktur von (53) wurde inzwischen durch eine Röntgen-Struktur-Analyse¹⁰⁴⁾ bestätigt.



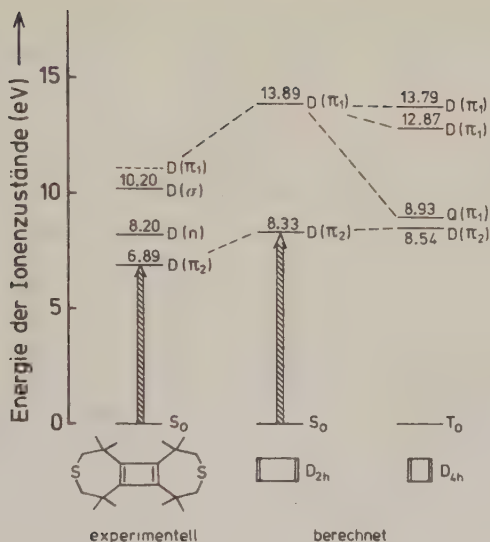


Abb. 61 Für (53) gemessene und für rechteckiges ($1.495 \text{ \AA}/1.319 \text{ \AA}^{107}$) Singulett(S)- sowie quadratisches ($1.425 \text{ \AA}^{107}$) Triplett(T)-Cyclobutadien relativ zu den Molekülgrundzustandsenergien berechnete Ionen-Energien. Die Abnahme der $D(\pi_2)$ -Energie in (53) gegenüber Cyclobutadien ($\sim 1.5 \text{ eV}$) ist eine Folge der Alkylsubstitution

2 (53) besitzt - abweichend von früherer Vermutung¹⁰⁵ - ein durch die Schwefelatome unbeeinflusstes [4]Annulen- π -System.

Dies geht aus der guten Übereinstimmung der n-Schwefel-Ionisation bei (53), (55) und (56) und dem Ausschluß transannularer n/ π -Wechselwirkungen in (55)¹⁰⁶ hervor.

3 (53) liegt im Singulett-Molekülgrundzustand vor.

Dieses Ergebnis folgt aus dem Vergleich der gemessenen Ionenenergien für (53) (vgl. Abb.61) mit den berechneten¹⁰⁰ Ionenenergien bei

Ionisation des Cyclobutadien-Singulett (S)-Grundzustands S_0 einerseits und des Cyclobutadien-Triplett (T)-Grundzustands T_0 andererseits (vgl. Abb.61).

Für T -Cyclobutadien sollten zwei π -Ionisationen - entsprechend den Dublett(D)- und Quadruplett(Q)-Ionenzuständen $D(\pi_2)$ und $Q(\pi_1)$ - im Bereich niedriger Ionisierungspotentiale zu beobachten sein. Experimentell wird für (53) nur eine π -Ionisation (Bande ①), entsprechend dem Dublett-Ionenzustand $D(\pi_2)$ in diesem Bereich, wie für S -Cyclobutadien zu erwarten ist, gefunden. Demnach liegt (53) im Singulett-Molekülgrundzustand vor. Nach diesen neuen Befunden sollte die PE-Spektroskopie, auch für unsubstituiertes Cyclobutadien, die am besten geeignete Methode zur Klärung des Multiplizitätsproblems sein.

4 Der Triplett-Zustand T_0 von (53) ist bei 110°C Meßtemperatur neben dem Singulett-Zustand S_0 nicht nachweislich populiert.

Dieses Ergebnis folgt aus dem Fehlen einer Schulter - entsprechend dem $Q(\pi_1)$ -Ionenzustand - an der Flanke höherer Ionisierungspotential von Bande ①.

Nach diesen Befunden besitzt (53) eine rechteckige Geometrie und ein unverfälschtes, alkylsubstituiertes [4]Annulen- π -System in elektronischem Singulett-Grundzustand.

Nachfolgend kann gezeigt werden, daß das erste bei Raumtemperatur existenzfähige, nicht wie (53) durch Ringe fixierte, rein alkylsubstituierte Cyclobutadien-Derivat (54) gleichfalls rechteckig ist. Da Tri-tert.-butylcyclobutadien (54) wegen seiner bei Raumtemperatur hohen Dimerisierungsgeschwindigkeit nicht als reiner Festkörper zur Verfügung stand, konnte nur ein Gemisch aus etwa 2 - 5 % 2,3,5-Tri-tert.-

-butylcyclopentadienon (57) - einem Nebenprodukt der photochemischen Synthese¹⁰⁵) von (54) -, aus (54) und seinem dimeren Folgeprodukt (58) unter Verwendung eines speziell konstruierten Glas-Einlaß-Systems untersucht werden. Der Vergleich des so erhaltenen PE-Spektrums mit den Spektren der reinen Verbindungen (57) und (58) ergibt, daß die allen anderen Banden im PE-Spektrum des Gemischs vorgelagerte Bande ① = 6.83 eV (vgl. Abb.62) eine reine Cyclobutadienbande ist. Damit in

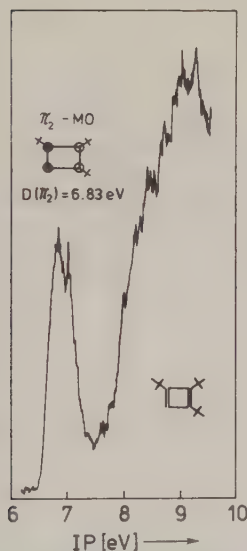


Abb. 62 Photoelektronenspektrum von Tri-tert.-butylcyclobutadien (54) im Gemisch mit (57) und (58)

Einklang ist der Befund, daß diese Bande nach etwa 60 - 90 min im Verlauf einer Messungsserie völlig verschwunden war, obwohl bei allen mit der Aufnahme der Spektren verknüpften Zwischenoperationen (wie apparative Einstellungen und Eichen der Spektren) das Substanzgemisch mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Nach den vorangegangenen Untersuchungen an (53) muß Bande ① dem $D(\pi_2)$ -Ionenzustand von (54) zugeordnet werden.

Die $D(\pi_2)$ -Ionenzustände von (53) (bei 6.89 eV) und von (54) (bei 6.83 eV) sind praktisch energiegleich. CNDO/S-Rechnungen an (53) unter Zugrundelegen der experimentell bestimmten Geometrie¹⁰⁴⁾ und an (54) mit der gleichen Rechteckgeometrie (1.600 Å/1.344 Å) ergeben in guter Übereinstimmung ebenfalls gleiche $D(\pi_2)$ -Koopmans-Ionenenergien (vgl. Abb.63). Eine entsprechende Rechnung an quadratischem (1.425 Å¹⁰⁷⁾) (54) sagt wie erwartet, ein wesentlich (0.7 eV) stabileres $D(\pi_2)$ -

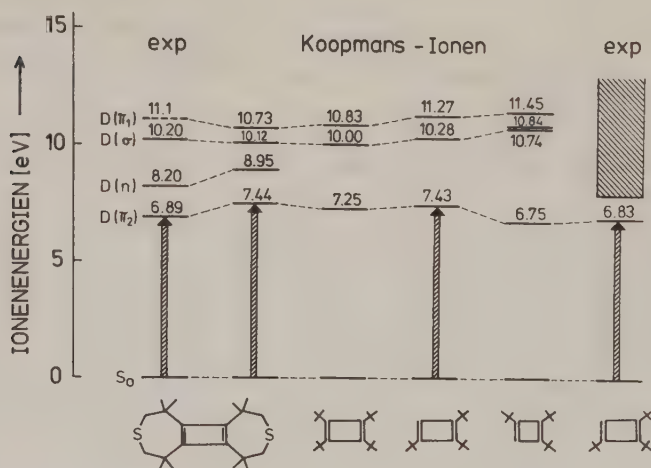


Abb. 63 Vergleich gemessener und/oder berechneter Ionenenergien der Cyclobutadien-Derivate (53), (54) und (59)

-Koopmans-Ion vorher. Rechteckiges Tetra-tert.-butylcyclobutadien (59) sollte etwas leichter (um 0.2 eV) ionisierbar sein als seine rechteckigen Verwandten (53) und (54). Diese Ergebnisse legen nahe, daß (54) - genau wie (53) - Rechteckstruktur hat.

Diese Befunde werden durch eine semiempirische LCMO-Betrachtung bestätigt, wonach π_2 als antibindende Linearkombination eines lokalisierten tert.-Butyläthylen- π -MO (Energie = -9.7 eV^{108}) und des entsprechenden cis-Di-tert.-butyläthylen- π -MO (Energie = $-8.80 \text{ eV}^\star$) aufgefaßt wird. Für die Wechselwirkung $H_{\pi\pi}$ gilt:

$$H_{\pi\pi} = \sqrt{\delta E(\delta E + \Delta E)}$$

wobei ΔE die Energiedifferenz zwischen den beiden MOs und δE die Destabilisierung des energiereicheren MO ist. Mit $\Delta E = 0.9 \text{ eV}$ und $\delta E = 1.97 \text{ eV}$ und unter Berücksichtigung, daß nur 72 % der Wechselwirkung $H_{\pi\pi}$ über die neugeknüpfte Bindung erfolgt, erhält man für das Resonanzintegral $\beta_{\pi\pi}$ dieser Bindungen -1.7 eV in guter Übereinstimmung mit dem für (53) bestimmten Wert von -1.6 eV . Demnach ist Tri-tert.-butylcyclobutadien rechteckig und besitzt wahrscheinlich ähnliche Geometrie wie (53).

★ Für trans-1,2-Di-tert.-butyläthylen = 8.85^{109}). Nach (110) beträgt der Unterschied der adiabatischen Ionisierungspotentiale von cis- und trans-Di-tert.-butyläthylen 0.05 eV . Für das vertikale IP des cis-Isomers wird deshalb 8.80 eV angenommen.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde auf der Grundlage quantenchemischer Näherungsverfahren eine Methode beschrieben, die es gestattet zwischen induktiven und konjugativen Effekten funktioneller Gruppen, die in ein cyclisches π -System eingebaut sind, zu unterscheiden. Die Methode wurde auf Dreiringe und Fünfringe mit den funktionellen Gruppen CH_2 , CO , CS , SO und SO_2 angewendet. Die theoretischen Voraussagen zum induktiven und konjugativen Effekt der funktionellen Gruppen wurden experimentell mit der UV-Photoelektronenspektroskopie an geeigneten Modellverbindungen überprüft und im wesentlichen bestätigt.

Mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens ist es möglich, die Beiträge der konjugativen π -Wechselwirkung zwischen den funktionellen Gruppen und den π -System des Kohlenstoffgerüsts zur Gesamtenergie in den Dreiringen und Fünfringen zu bestimmen. Damit sind Aussagen zur "Aromatizität" dieser Verbindungen möglich.

Für die bicyclischen Sulfide konnte Heterobicyclokonjugation ausgeschlossen werden. Bei den analogen Sulfoxiden wurde erstmalig die Abhängigkeit induktiver und konjugativer Wechselwirkungen der funktionellen Gruppe von deren Stellung nachgewiesen.

Die theoretischen und PE-spektroskopischen Untersuchungen an Thieno [3,4-c]Thiophen haben gezeigt, daß diese Verbindung "aromatisch" im Sinne von Thiophen ist. Seine "Instabilität" ist demnach die Folge seiner hohen Reaktivität, die mit der besonderen Struktur des HOMO erklärt werden kann.

Bei den beiden stabilen Cyclobutadienderivaten konnte gezeigt werden, daß beide Verbindungen ein cyclisch konjugiertes π -System besitzen und im Singulett-Molekülgrundzustand vorliegen. Aus den PE-spektroskopisch bestimmten Resonanzintegralen folgt, daß diese beiden Cyclobutadienderivate in Gasphase rechteckig sind.

9. Verzeichnis der untersuchten Verbindungen

- (1) Cyclopropen
- (2) Cyclopropenon
- (3) Cyclopropenthion
- (4) Thiiren-1-oxid
- (5) Thiiren-1,1-dioxid
- (6) 2,3-Diphenylcyclopropen
- (7) 2,3-Diphenylcyclopropenon
- (8) 2,3-Diphenylcyclopropenthion
- (9) 2,3-Diphenylthiiren-1-oxid
- (10) 2,3-Diphenylthiiren-1,1-dioxid
- (11) 2-Methylthiiren-1,1-dioxid
- (12) 2,3-Dimethylthiiren-1,1-dioxid
- (13) Cyclopropenylum-Kation
- (14) Cyclopropan
- (15) Cyclopropanon
- (16) Cyclopropanthion
- (17) Thiiran-1-oxid
- (18) Thiiran-1,1-dioxid
- (19) cis-2,3-Dimethylthiiran-1,1-dioxid
- (20) 1,2-Dimethylcyclopropen
- (21) cis-1,2-Dimethyläthylen
- (22) cis-Stilben
- (23) 2,3-Di-tert.-butylcyclopropenon
- (24) trans-2,3-Di-tert.-butylcyclopropanon
- (25) Thiophen
- (26) Thiophen-1-oxid
- (27) Thiophen-1,1-dioxid

- (28) 2,5-Di-tert.-butylthiophen
- (29) 2,5-Di-tert.-butylthiophen-1-oxid
- (30) 2,5-Di-tert.-butylthiophen-1,1-dioxid
- (31) 1,3-Di-tert.-butylcyclopentadien
- (32) Tetrahydrothiophen-1-oxid
- (33) Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid
- (34) 9-Azabicyclo [4.2.1]nona-2,4,7-trien
- (35) 9-Thiabicyclo [4.2.1] nona-2,4,7-trien
- (36) 9-Thiabicyclo [4.2.1] nonan
- (37) 9-Thiabicyclo [4.2.1] nona-7-en
- (38) 9-Thiabicyclo [4.2.1] nona-2,4-dien
- (39) Norbornen
- (40) Bicyclo [4.2.1]nona-2,4-dien
- (41) Bicyclo [4.2.1]nona-2,4,7-trien
- (42) 9-Thiabicyclo [4.2.1] nonan-syn-9-oxid
- (43) 9-Thiabicyclo [4.2.1] nonan-anti-9-oxid
- (44) 9-Thiabicyclo [4.2.1] nona-7-en-syn-9-oxid
- (45) 9-Thiabicyclo [4.2.1] nona-7-en-anti-9-oxid
- (46) 9-Thiabicyclo [4.2.1] nona-2,4-dien-syn-9-oxid
- (47) 9-Thiabicyclo [4.2.1] nona-2,4-dien-anti-9-oxid
- (48) 9-Thiabicyclo [4.2.1] nona-2,4,7-trien-syn-9-oxid
- (49) 9-Thiabicyclo [4.2.1] nona-2,4,7-trien-anti-9-oxid
- (50) Thieno[3,4-c]thiophen
- (51) 1,3,4,6-Tetraphenylthieno[3,4-c]thiophen
- (52) Cyclobutadien
- (53) 3,3,7,7,10,10,14,14-Octamethyl-5,12-dithiatricyclo[7.5.0.0.^{2,8}]tetradeca-1(9),2(8)-dien
- (54) Tri-tert.-butylcyclobutadien

- (55) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacycloheptin
- (56) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacyclohepten
- (57) 2,3,5-Tri-tert.-butylcyclopentadienon
- (58) Dimeres von Tri-tert.-butylcyclobutadien (54)
- (59) Tetra-tert.-butylcyclobutadien

Die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Spektren wurden auf einem PS-18 Spektrometer der Firma Perkin Elmer Ltd., Beaconsfield England, aufgenommen. Aufbau und Spezifikation dieses Gerätes entsprechen weitgehend den Angaben von Turner¹⁾. Es verwendet eine offene He-I-Entladungsröhre (584 Å, 21.21 eV) und einen elektrostatischen Sektorfeld-Analysator (Radius 10 cm, Sektorwinkel $\pi/\sqrt{2}$).

Eine externe Zusammenarbeit bestand mit:

Prof. A.G. Anastassiou, New York (USA)

Prof. H.L. Ammon, Maryland (USA)

Prof. L.A. Carpino, Amherst (USA)

Prof. M.P. Cava, Philadelphia (USA)

Prof. A. Krebs, Heidelberg (BRD)

Prof. G. Maier, Marburg (BRD)

Prof. W.L. Mock, Pittsburgh (USA)

10. Literaturverzeichnis

- 1) D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker und C.R. Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley- Interscience, London, 1970.
- 2) N. Knöpfel, T. Olbricht und A. Schweig, Chemie in unserer Zeit, 5, 65 (1971)
- 3) J.H.D. Eland, "Photoelectron Spectroscopy", Butterworth & Co., London, 1974.
- 4) C.R. Brundle und M.B. Robin, in: F. Nachod und G. Zuckerman (Herausgeber), Determination of Organic Structures by Physical Methods, Bd. 3, Academic Press, New York, 1971, S. 1 - 71.
- 5) H. Bock und P.D. Mollère, J.Chem. Ed., 51, 506 (1974).
- 6) T. Koopmans, Physica, 1, 104 (1934)
- 7) M.J.S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", Mc Graw-Hill, New York, 1969
- 8) R.C. Bingham, M.J.S. Dewar und D.H. Lo, J. Amer. Chem.Soc., 97, 1285 (1975)
- 9) J.A. Pople und D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mc Graw-Hill, New York, 1970
- 10) I. Del Bene und H.H. Jaffé, J.Chem.Phys., 48, 1807 (1968)
- 11) K.W. Schulte und A. Schweig, Theoret. Chem. Acta, 33, 19 (1974)
- 12) D.B. Neumann, H. Basch, R.L. Kornegay, L.C. Snyder, I.W. Moscowitz, C. Hornback und S.P. Liebmann, Programmsystem: POLYATOM, Quantum Chemistry Program Exchange, Nr. 199, Indiana University
- 13) S. Huzinaga, J. Chem. Phys., 42, 1293 (1965)
- 14) T.H. Dunning, Jr., ibid., 53, 2823 (1970)
- 15) S. Huzinaga und C. Arnau, ibid., 52 2240 (1970)
- 16) S. Huzinaga und C. Arnau, ibid., 53, 348 (1970)
- 17) D.T. Clark und D.R. Armstrong, J.C.S.Chem.Comm., 319 (1970)

- 18) Zu Koopmans' Theorem in der PE-Spektroskopie: W.G. Richards,
Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys., 2, 419 (1969)
- 19) G. Lauer, K.W. Schulte und A. Schweig, Chem. Phys. Lett., 32
163 (1975)
- 20) N.C. Baird, Theoret.Chim.Acta, 16, 239 (1970)
- 21) C. Müller, A.Schweig und H. Vermeer, Angew.Chem., 86, 275 (1974)
- 22) P.H. Kasai, R.J. Myers, D.F. Eggers,Jr. und K.B. Wiberg, J.Chem.
Phys., 30, 512 (1959)
- 23) R.C. Benson, W.H. Flygare, M. Oda und R. Breslow, J.Amer.Chem.
Soc., 95, 2772 (1973)
- 24) H. Tsukada, H. Shimanouchi und Y. Sasada, Chemistry Letters,
639 (1974)
- 25) L.L. Reed und J.P. Schaefer, J.C.S.Chem.Comm., 528 (1972)
- 26) Prof. Ammon, Universität Maryland, private Mitteilung
- 27) M.B. Robin, C.R. Brundle, N.B. Kuebler, G.B. Ellison und
K.B. Wiberg, J.Chem.Phys., 57, 1758 (1972)
- 28) A. Skancke, J.Mol.Struct., 30, 95 (1976)
- 29) D.T. Clark, Theoret.Chim. Acta, 15, 225 (1969)
- 30) P.C. Hariharan und J.A. Pople, Chem.Phys.Lett., 16, 217 (1972)
- 31) P. Bischof und E. Heilbronner, Helv.Chim.Acta, 53, 1677 (1970)
- 32) W.R. Harschbarger, N.A. Kuebler und M.B. Robin, J.Chem.Phys.,
60, 345 (1974)
- 33) L. Hase, C. Müller und A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse
- 34) T. Kobayashi und S. Nagakura, Chemistry Letters, 445 (1974)
- 35) A. Ohno, K.Nakamura, Y Nakazima und S. Oka, Bull.Chem.Soc.Japan,
48, 2403 (1975)
- 36) W. Schäfer, A. Schweig, G. Maier und T. Sayrac, J.Amer.Chem.Soc.,
96, 279 (1974)

- 37) M.J.S. Dewar und N. Trinajstić, J.Amer.Chem.Soc.,92, 1453 (1970)
- 38) D.T. Clark, J.C.S.Chem.Comm., 319 (1970)
- 39) U. Gelius, B. Roos und P. Siegbahn, Theoret.Chim.Acta,
27, 171 (1972)
- 40) L.A. Carpino und H.W. Chen, J.Amer.Chem.Soc.,93, 785 (1971)
- 41) D.T. Clark, Int.J.Sulfur Chem., C 7, 11 (1972)
- 42) A. Rauk und J.G. Czismadia, Can.J.Chem.,46, 1205 (1968)
- 43) H. Bock und B. Solouki, Chem.Ber.,107, 2299 (1974)
- 44) vgl. die Review Artikel:
- a) G. Cilento, Chem.Rev.,60, 147 (1960)
 - b) C.C. Price und S. Oae, "Sulfur Bonding", Ronald Press,
New York, 1962
 - c) G. Vincow, J.Chem.Phys.,37, 2484 (1962)
 - d) H. Mackle, D.V. McNally und W.V. Steele, Trans.Farad.Soc.,
64, 2060 (1968)
 - e) F. de Jong und M. Janssen, J.C.S.Perkin Trans.II, 572 (1972)
 - f) G.G. Swain und E.C. Lupton,Jr., J.Amer.Chem.Soc.,90, 4328
(1968)
 - g) R.W. Taft, E. Price, I.R. Fox, I.C. Lewis, K.K. Andersen
und G.T. Davis, ibid.,85, 709 (1963)
 - h) W.L. Mock, ibid.,89, 1281 (1970)
 - i) W.L. Mock, ibid.,92, 7610 (1970)
- 45) C. Müller und A. Schweig, Tetrahedron,29, 3973 (1973)
- 46) L.A. Carpino, L.V. McAdams,III, R.H. Rynbrandt und W. Spiewack,
J.Amer.Chem.Soc.,93, 476 (1971)
- 47) F. de Jong, A.J. Noorduin, T. Bouwman und M.J. Janssen,
Tetrahedron Lett., 1209 (1974)
- 48) a) H.E. Simmons und T. Fukunaga, J.Amer.Chem.Soc.,89, 5208 (1967)
- b) R. Hoffmann, A. Imamura und T.G. Zeiss, ibid.,89, 5215 (1967)

- 49) a) U. Weidner und A. Schweig, *Angew.Chem.*, 84, 551 (1972)
b) A. Schweig, U. Weidner, J.G. Berger und W. Grahn,
Tetrahedron Lett., 557 (1973)
c) A. Schweig, U. Weidner, D. Hellwinkel und W. Krapp,
Angew. Chem., 85, 360 (1973)
d) A. Schweig, U. Weidner, R.K. Hill und D.A. Cullison,
J.Amer.Chem.Soc., 95, 5426 (1973)
- 50) M.J.S. Dewar, *Angew.Chem.*, 83, 859 (1971)
- 51) M. Klessinger, *Angew.Chem.*, 84, 554 (1972)
- 52) C. Müller, A. Schweig und W.L. Mock, unveröffentlichte
Ergebnisse
- 53) C. Müller, A. Schweig und W.L. Mock, *J.Amer.Chem.Soc.*, 96, 280
(1974)
- 54) C. Müller, A. Schweig und H. Vermeer, *J.Amer.Chem.Soc.*,
97, 982 (1974)
- 55) H. Schmidt, Dissertation, Marburg (1975)
- 56) R. Fletcher und M.J.D. Powell, *Computer J.*, 6, 163 (1963)
- 57) W. Davidon, *ibid.*, 10, 406 (1968)
- 58) O. Bastiansen, F.N. Fritsch und K.H. Medberg,
Acta Cryst., 17, 538 (1964)
- 59) J.M. Pochan, J.E. Baldwin und W.H. Flygare,
J.Amer.Chem.Soc., 91, 1896 (1969)
- 60) S. Saito, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 42, 663 (1969)
- 61) Y. Nakamo, S. Saito und Y. Morino, *ibid.*, 43, 368 (1970)
- 62) a) R. Hoffmann, H. Fujimoto, J.R. Swenson und C.C. Wan,
J.Amer.Chem.Soc., 95, 7644 (1973)
b) M.M. Rohmer und B. Roos, *ibid.*, 97, 2025 (1975)
- 63) A. Schweig, U. Weidner und G. Manuel, *Angew.Chem.*, 84, 899 (1972)

- 64) P. Vouros, J.Heterocyclic Chem.,12, 21 (1975)
- 65) T. Kobayashi, K. Yokota und S. Nagakura, Bull.Chem.Soc. Japan,48, 412 (1975)
- 66) M. Traettenberg und E.B. Frantsen, Journ.Mol.Struc.,26, 69 (1975)
- 67) M.J.S. Dewar und W. Thiel, unveröffentlichte Ergebnisse
- 68) H. Ogata, J. Kitayama, M. Koto, S. Kojima, Y. Nihei und H. Kamada, Bull.Chem.Soc.Japan,47, 958 (1974)
- 69) W.C. Tam, D. Yee und C.E. Brion, J.Electron Spectrosc.,4, 77 (1974)
- 70) W. Schäfer, A. Schweig, G. Maier, T. Sayrac und J.K. Crandall, Tetrahedron Lett.,13, 1213 (1974)
- 71) H.W. Kroto, B.M. Landsberg, R.J. Suffolk und A. Vodden, Chem.Phys.Lett.,29, 265 (1974)
- 72) T. Eicher und G. Frenzel, Z.Naturforschg.,20b, 274 (1965)
- 73) H. Bock und B. Solouki, Chem.Ber.,107, 2299 (1974)
- 74) a) O.P. Strauss, J. Font, E.L. Dedio, P. Kebarle und H.E. Gunning, J.Amer.Chem.Soc.,89, 4805 (1967)
b) O.M. Nefedow und M.N. Manakow, Angew.Chem.,78, 1039 (1966)
- 75) M. Prochazka, Collect.Czech.Chem.Comm.,30, 1158 (1965)
- 76) W.J. Bailey und E.W. Cummins, J.Amer.Chem.Soc.,76, 1932 (1954)
- 77) a) E.W. Garbisch, Jr. und F. Sprecher, ibid.,91, 6785 (1969)
b) N.Trinajstic, Rec.Chem.Progr.,32,85 (1971)
c) B.A. Hess, Jr., L.J. Schaad und C.W. Holyoke, Jr., Tetrahedron,28, 5299 (1972)
d) G. Maier und F. Bosslet, Tetrahedron Lett., 1025 (1972)
- 78) M.P. Williamson, W.L. Mock und S.M. Castellano, J.Mag.Res.,2, 50 (1970)
- 79) B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard und J. Rastrup-Anderson, J.Mol.Spectrosc.,7, 58 (1961)

- 80) E. Heilbronner, R. Gleiter, H. Hopf, V. Hornung und A. de Meijere
Helv.Chim.Acta,54, 783 (1971)
- 81) H. Schmidt, A. Schweig, A.G. Anastassiou und H. Yamamoto,
J.C.S.Chem.Comm.,218 (1974)
- 82) a) M.J. Goldstein, J.Amer.Chem.Soc.,89, 6357 (1967)
b) M.J. Goldstein und R. Hoffmann, ibid.,93, 6193 (1971)
- 83) A.G. Anastassiou und B.Y.H. Chao, J.C.S.Chem.Comm., 979 (1971)
- 84) W. Schäfer, H. Schmidt, A. Schweig, R.W. Hoffmann und H. Kurz,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 85) H. Schmidt und A. Schweig, Tetrahedron Lett., 1437 (1973)
- 86) P. Bischof, J.A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung,
Helv.Chim.Acta,52, 1745 (1969)
- 87) W. Schäfer und A. Schweig, Tetrahedron Lett., 5205 (1972)
- 88) A.G. Anastassiou, J.C. Wetzel und B.Y.H. Chao,
J.Amer.Chem.Soc.,97, 1124 (1975)
- 89) C. Müller, A. Schweig, A.G. Anastassiou und J.C. Wetzel,
Tetrahedron,30, 4089 (1974)
- 90) D.R. Rayner, A.J. Gordon und K. Mislow, J.Amer.Chem.Soc.,90,
4854 (1968)
- 91) M.P. Cava und M.V. Lakshmikantham, Accounts Chem.Res.,8, 139 (1975)
- 92) M.D. Click und R.E. Cook, Acta Crystallogr.,Sec.B,28, 1336 (1972)
- 93) M.P. Cava, M. Behforouz, G.E.M. Husbands und M. Srinivasan,
J.Amer.Chem.Soc.,95, 2561 (1973)
- 94) D.T. Clark, Tetrahedron,24, 2567 (1968)
- 95) M.P. Cava, M.A. Specker und W.R. Hall, J.Amer.Chem.Soc.,96,
1817 (1974)
- 96) vgl. den Review Artikel:
G. Maier, Angew.Chem.,86, 491 (1974)

- 97) a) R.J. Buenker und S.D. Peyerimhoff, J.Chem.Phys.,48, 354 (1968)
b) M.J.S. Dewar, H.W. Kollmar, J.Amer.Chem.Soc.,97, 2933 (1975)
c) W.J. Hehre und J.A. Pople, J.Amer.Chem.Soc.,97, 6941 (1975)
d) W.T. Borden, J.Amer.Chem.Soc.,97, 5968 (1975)
- 98) H. Kimling und H. Krebs, Angew.Chem.,84, 952 (1972)
- 99) R. Gompper, F. Holsboer, W. Schmidt und G. Seybold,
J.Amer.Chem.Soc.,95, 8479 (1973)
- 100) G. Lauer, K.W. Schulte und A. Schweig, unveröffentlichte
Ergebnisse
- 101) G. Maier, W. Mayer, C. Haake und K. Askani,
Angew.Chem.,85, 1057 (1973)
- 102) M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner,
Helv.Chim.Acta,56, 1028 (1973)
- 103) a) A. Almenningen, O. Bastiansen und M. Traetteberg,
Acta Chem.Scand.,12, 1221 (1958)
b) A. Langseth und B.D. Stoicheff, Can.J.Phys.,34 350 (1956)
- 104) H. Irngartinger und H. Rodewald, Angew.Chem.,86, 783 (1974)
- 105) G. Maier und A. Alzérreca, Angew.Chem.,85, 1056 (1973)
- 106) H. Schmidt, A. Schweig und H. Krebs, Tetrahedron Lett.,
1471 (1974)
- 107) M.J.S. Dewar, M.C. Kohn und N. Trinajstić, J.Amer.Chem.Soc.,
93, 3437 (1971)
- 108) U. Weidner und A. Schweig, J.Organometal.Chem.,39, 261 (1972)
- 109) W. Schäfer und A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse
- 110) P. Maschet, D. Grosjean, G. Mouvier und J. Dubois,
J.Elektron.Spectr.,2, 225 (1973)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Schweig, bin ich für das interessante Thema und für seine wissenschaftliche Förderung dieser Arbeit dankbar.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Lothar Hase für die Durchführung der ab initio-Rechnungen und Herrn Dr. Hans Vermeer für die Synthese zahlreicher Referenzverbindungen. Allen übrigen Mitgliedern unseres Arbeitskreises danke ich für wertvolle Diskussionen und die Bereitstellung von Computerprogrammen.

Lebenslauf

Claus-Joachim M ü l l e r , geboren am 1.6.1946 in Treysa (Hessen)

1952 - 1956	Besuch der Grundschule in Treysa
1956 - 1957	Besuch der Realschule in Treysa
1957 - 1966	Besuch des Gymnasiums Schwalmschule in Treysa
25.2.1966	Abitur im mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig des Gymnasiums
bis 31.12.66	Tätigkeit im elterlichen Betrieb
1.1.67 - 15.4.68	Ableistung des Wehrdienstes
15.4.68	Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-Universi- tät Marburg
4.5.70	Vordiplomprüfung in Chemie
13.7.72	Hauptdiplomprüfung in Chemie Anschließend Diplomarbeit in der Gruppe von Prof. Dr. A. Schweig Thema: " Konjugation in Sulfonen "
20.6.73	Abgabe der Diplomarbeit Beginn der Arbeiten zur Dissertation
1.10.75	Übernahme einer wissenschaftlichen Angestellten- stelle mit Lehrauftrag im Grundstudium im Fachbereich Physikalische Chemie

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Aurich, Bär, Berndt, Dehnicke, Dimroth, Försterling, Kirmse, Kuhn,
Mahr, Nöth, Perst, Pfeil, Reichardt, Schäfer, Schmid, Schmidt,
Schweig, Seelig, Stuke, Reinen, Walcher.

difo-druck · 8600 bamberg
untere königstraße 30